



**Synthèse par chimie douce et caractérisations
microstructurale et électrique du conducteur anionique
 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.**

Houssem Sellemi

► **To cite this version:**

Houssem Sellemi. Synthèse par chimie douce et caractérisations microstructurale et électrique du conducteur anionique $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Matériaux. Université du Maine; Université de Carthage (Tunisie), 2014. Français. NNT : 2014LEMA1032 . tel-01259321

HAL Id: tel-01259321

<https://theses.hal.science/tel-01259321>

Submitted on 20 Jan 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Houssem SELLEMI

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université du Maine et la Faculté des Sciences de Bizerte
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : 3MPL

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie de l'état Solide

Unités de recherche : IMMM-CNRS-UMR 6283 département OF et
Laboratoire de Synthèse et structure de Nanomatériaux- UR11ES30, Bizerte-Tunisie

Synthèse par chimie douce et caractérisations microstructurale et électrique du conducteur anionique $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Soutenue le 20 juin 2014 devant la commission d'examen suivante :

Présidente :	Leila Samia SMIRI , Professeur, Faculté des Sciences de Bizerte-Tunisie
Rapporteurs :	Elisabeth DJURADO , Professeur, Grenoble INP-France Faouzi HLEL , Professeur, Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieur de Sfax-Tunisie
Examineur :	Maud BARRE , Maître de conférences, Université du Maine-France
Directeur de Thèse :	Amor BEN ALI , Maître de Conférences HDR, Faculté des Sciences Bizerte-Tunisie Philippe LACORRE , Directeur de recherche au CNRS, Le Mans-France
Co-encadrant de Thèse :	Sandrine COSTE , Maître de conférences, Université du Maine-France

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents

A mes frères et sœurs

A m'a belle sœur Samia et mon beau frère Aymen

A mes petites nièces Loujayen et Nour El Yakîn

A toute ma famille

Aucun mot ne serait exprimé toute ma reconnaissance et tout mon amour

A mes chers amis

*Pour leurs encouragements qu'elles n'ont jamais cessé de
m'apporter*

الي روح اخي زياد السلامي

A tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé, dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université de Carthage (Tunisie), sous la direction de Monsieur **Amor BEN ALI**, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Bizerte (Tunisie) et l'Université du Maine (France), à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) sous la direction de Monsieur **Philippe LACORRE**, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université du Maine, et Madame **Sandrine COSTE**, Maître de Conférences à l'Université du Maine.*

*Tout d'abord, je voudrais exprimer mes plus vifs remerciements à Messieurs **Philippe LACORRE** et **Amor BEN ALI**, pour leurs hautes qualités humaines, leurs disponibilités, leurs discussions fructueuses et qui ont dirigé ma thèse avec compétence. Qu'ils acceptent mes remerciements pour leurs conseils, leurs encouragements. Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à Madame **Sandrine COSTE**, qui a dirigé avec compétence ce travail qu'elle accepte mes remerciements pour la disponibilité qu'elle a témoignée à mon égard.*

*Je tiens à remercier le directeur de l'IMMM **Jean-Marc Greneche**, qui m'a accueilli dans son Laboratoire. J'adresse mes sincères remerciements au Pr **Leila Samia SMIRI**, qui m'a accueilli dans son laboratoire, d'avoir acceptée de présider le jury, au Pr **Elisabeth DJURADO** et au Pr **Faouzi HLEL** qui m'ont fait l'honneur de rapporter ce travail de thèse. Je tiens également à exprimer ma gratitude à l'égard de **Maud BARRE** pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour sa collaboration, le temps passé pour les caractérisations spectroscopique ainsi que son soutien moral durant toute la période de thèse.*

*Ce travail a été le fruit de la participation de près ou de loin de nombreuses personnes auxquelles je suis très reconnaissant. Tout d'abord, je souhaite remercier **François GOUTENOIRE**, **Richard RETOUX**, **Thibault GARIN** et **Nadia HANECHÉ** pour la caractérisation par Microscopie Électronique à Transmission (MET) et Microscopie Électronique à Balayage (MEB). Toute ma reconnaissance envers les deux personnes clef du laboratoire, **Anne-Marie MERCIER** et **Cyrille GALVEN** pour leur disponibilité et leurs conseils au quotidien. J'adresse également mes remerciements à **Mélanie JOLY** et **Cyrille BRUNEAU** pour leurs disponibilités et le temps passé pour faire les mesures de surfaces spécifiques (BET) d'un grand nombre d'échantillons. Un grand merci à **Alain Gibaud** et à*

Mohamed Souhaib CHEBIL pour la réalisation des dépôts par spin coating et la caractérisation par diffraction des rayons X en incidence rasante.

*Durant ces trois ans entre le département des Oxydes et Fluorures (Université du Maine) et le Laboratoire de Synthèse et Structure de Nanomatériaux (Faculté des Sciences de Bizerte) j'ai côtoyé aussi d'autres personnes dont les interventions et les conseils ont été très précieux; je veux parler d'**Odile Bohnke**, **Lotfi BEN TAHER**, **Taher BEN CHAABEN**, **Karim ADIL**, **Alain JOUANNEAUX** et **Gwenaël CORBEL**.*

*Une pensée spéciale pour les non-permanents des deux laboratoires: les stagiaires (**Bilel GRINDI** et **Tetiana TOLOSHNYAK**), tous les doctorants, les ingénieurs d'étude.*

*Un remerciement particulier pour mon cher ami **Samih MISTIRI** pour toute son aide, les bons moments, sa gentillesse, sa sympathie et sa bonne humeur.*

*Pour finir, je dédie ce travail de thèse à mon père **Abdelfateh SELLEMI**, ma mère **Souhaba SELLEMI**, mes frères **Zied BRINS**, **Aymen** et **Amine SELLEMI**, mes deux sœurs **Fatma** et **Emna**, ma belle-sœur **Semia SELLEMI**, ma petite nièce **Nour el Yakin SELLEMI** et les autres membres de ma famille. Ils ont tous été présents pour moi et m'ont toujours soutenu pour atteindre mes objectifs. Je les en remercie.*

Sommaire

Introduction	1
---------------------	----------

Chapitre I : Etude Bibliographique	5
---	----------

1. Introduction	7
2. Piles à combustible	7
2.1. Historique	7
2.2. Généralités	9
2.2.1. Principes de fonctionnement des piles à combustible	9
2.2.2. Les différentes configurations de la pile SOFC	11
2.2.2.1. La configuration double-chambre	11
2.2.2.2. La configuration mono-chambre	11
2.2.3. Les différents composants de cœur d'une pile SOFC	12
2.2.3.1. Electrolyte	12
2.2.3.2. Electrodes	13
2.2.4. Problématique de l'abaissement de la température de fonctionnement des piles SOFC	15
3. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et la famille LAMOX	17
3.1. Transition de phase et structure cristalline	18
3.1.1. Structure de la forme β	19
3.1.2. Structure de la forme α	20
3.2. Propriétés et applications des composés LAMOX	21
3.2.1. Origine de la conductivité ionique.	21
3.2.2. Limite d'utilisation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ comme électrolyte	22
3.2.3. Utilisation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ réduit comme matériau d'anode	26
3.2.4. Applications catalytiques	28
3.3. Synthèse des composés LAMOX	30
3.3.1. Synthèse par voie solide	30
3.3.2. Synthèse par chimie douce	31
3.3.2.1. Synthèse par la voie Pechini modifiée	31
3.3.2.2. Synthèse par lyophilisation	32
3.3.2.3. Synthèse par voie micro-onde	35
3.3.2.4. Synthèse par la méthode citrate	36
3.3.2.5. Synthèse par Sol-Gel	37
3.3.2.6. Synthèse par pyrolyse de spray	39
4. Conclusion et objectifs	40
Références	41

Chapitre II : Techniques de synthèse et de caractérisation	47
1. Introduction	49
2. Synthèse et mise en forme	49
2.1. Voie Sol -Gel	49
2.1.1. Définitions	49
2.1.2. Principe	50
2.1.3. Contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation	51
2.1.3.1. Influence du pH	51
2.1.3.2. Modification chimique des précurseurs	52
2.1.4. Contrôle de la porosité	52
2.2. Procédé polyol	53
2.2.1. Propriétés des polyols	53
2.2.1.1 Pouvoir solvant	54
2.2.1.2 Pouvoir complexant	54
2.2.1.3. Pouvoir réducteur	55
2.2.1.4. Pouvoir surfactant	56
2.2.1.5. Hydroxydes et hydroxyacétates par hydrolyse	57
2.2.2. Mécanismes de croissance : rôle des agents dispersants	58
2.2.3. Paramètres de synthèse	60
2.3. Méthodes de dépôt de couches minces	60
2.3.1. Dépôt par dip-coating ou trempage	60
2.3.2. Dépôt par spin-coating ou centrifugation	62
3. Techniques de caractérisations	63
3.1. Microscopie électronique en transmission (MET)	63
3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	63
3.3. Diffraction des rayons X	63
3.4. Spectrométrie infrarouge	64
3.5. Thermogravimétrie et analyse thermique différentielle couplée (TG-ATD)	64
3.6. Dilatométrie	64
3.7. Mesure de la surface spécifique (BET)	65
3.8. La spectroscopie d'impédance	65
3.8.1. Généralités	65
3.8.1.1. Qu'est-ce que la spectroscopie d'impédance ?	65
3.8.1.2. Conditions expérimentales de linéarité et stationnarité	66
3.8.1.3. Modèles électriques et détermination de la conductivité dc(σ_g) à partir de R	66
3.8.2. Appareils et conditions expérimentales	68
Références	69

Chapitre III : Synthèse par voie sol gel **73**

1. Introduction	75
2. Synthèse du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par voie sol-gel	75
2.1. Synthèses en utilisant le molybdate d'ammonium comme précurseur	76
2.1.1. Protocole de synthèse	76
2.1.2. Effet des paramètres de synthèse	77
2.2. Synthèses en utilisant le chlorure de molybdène comme précurseur	80
2.2.1. Protocole de synthèse	80
2.2.2. Effet des paramètres de synthèse	81
2.2.2.1. Effet du séchage	82
2.2.2.2. Effet du vieillissement	82
2.2.2.3. Effet du taux d'ammoniacal	83
2.3. Conclusion	85
3. Ajout d'un tensioactif	85
3.1. Ajout de DDAB	86
3.1.1. Protocole de synthèse	86
3.1.2. Effet du vieillissement	87
3.1.3. Effets du séchage	88
3.1.4. Effet de l'atmosphère du traitement thermique	89
3.1.5. Conclusion	90
3.2. Ajout de F127	90
3.2.1. Protocole de synthèse	91
3.2.2. Effet du vieillissement	91
3.2.3. Effet du séchage et du traitement thermique	93
3.2.4. Effet du pourcentage de F127	94
3.2.5. Conclusion	94
4. Conclusion du chapitre	94
Références	95

Chapitre IV : Synthèse en milieu polyol **97**

1. Introduction	99
2. Synthèse et caractérisation des poudres	99
2.1. Synthèse des poudres	99
2.2. Effet des différents paramètres de synthèse	102
2.2.1. Influence du traitement thermique du précipité	102
2.2.1.1. Conditions d'obtention de poudres pures	102
2.2.1.2. Effet sur la structure et la microstructure	105
2.2.2. Effet du temps de chauffage sous reflux.	111
2.2.3. Effet de la nature du solvant	112
2.2.4. Effet de l'apport d'ions hydroxydes	113
2.2.5. Effet du taux d'hydrolyse.	119
2.2.6. Effet de la concentration des métaux [$\text{La}^{3+} + \text{Mo}^{6+}$]	123
2.2.7. Effet d'une assistance micro-ondes	126
2.2.8. Effet de l'ajout de tensioactifs	129
2.2.8.1. Ajout du DDAB	129
2.2.8.2. Ajout du PVP	133

2.3. Effet des différents paramètres de synthèse sur la surface spécifique	135
2.4. Conclusion	139
3. Synthèse et caractérisation de films minces	140
3.1. Protocole d'élaboration de couches minces par le procédé polyol.	141
3.2. Synthèse de films minces de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	141
3.2.1. Synthèse selon le protocole polyol classique	141
3.2.2. Synthèse selon le protocole modifié	143
3.3. Conclusion	145
4. Conclusion	145
Références	147

Chapitre V : Quelques propriétés d'échantillons nanostructurés de

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	149
1. Introduction	151
2. Etude des propriétés de conduction ionique	152
2.1. Frittage des poudres synthétisées par le procédé polyol	152
2.1.1. Etude dilatométrique	152
2.1.2. Caractérisation microstructurale	154
2.1.2.1. Pastilles de poudres obtenues avec le DEG (plaquettes).	154
2.1.2.2. Pastilles de poudres obtenues avec l'EG (sphères)	155
2.1.3. Conclusion	157
2.2. Frittage des poudres synthétisées par voie sol gel	158
2.3. Frittage des poudres obtenues par voie solide	159
2.4. Propriétés de transport ionique :	159
2.3.1. Matériaux issus du procédé polyol	160
2.3.2. Matériaux issus de la voie sol gel	173
3. Réductibilité des poudres	176
3.1. Introduction	176
3.2. Réductibilité de poudres nanostructurées de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	176
3.3. Ré-oxydation de la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ réduite	182
3.4. Conclusion	186
Références	189

Conclusion et perspectives	191
-----------------------------------	------------

Introduction

Devant la nécessité de préserver l'environnement des émissions de gaz à effet de serre et pour faire face à l'épuisement des réserves pétrolières et à l'augmentation des prix du pétrole, les recherches sur les énergies propres et capables de générer des puissances élevées deviennent primordiales.

Parmi les dispositifs de production d'énergie qui s'inscrivent dans le développement durable, les piles à combustible sont très prometteuses. Il s'agit de convertisseurs d'énergie chimique en énergie électrique générée par des réactions électrochimiques qui produisent peu ou pas de CO₂. Les gammes de température de fonctionnement se situent entre 60 et 1000°C [1]. Parmi l'ensemble des piles à combustible, les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) sont très intéressantes grâce à leurs rendements élevés et leur capacité à cogénérer de l'électricité et de la chaleur de par leur fonctionnement à des températures comprises entre 500 et 1000°C. Ces températures élevées, ainsi que les atmosphères oxydantes et réductrices aux électrodes, représentent toutefois un inconvénient car elles sont à l'origine du vieillissement des matériaux qui constituent les piles. Afin d'augmenter la durée de vie de ces piles, des travaux de recherche sont orientés vers l'abaissement des températures de fonctionnement pour diminuer les réactions de dégradation aux interfaces et les coûts de fabrication [2-5]. Cela peut se faire par la recherche de nouveaux matériaux plus performants, et/ou par l'optimisation des mises en forme ou dispositifs.

Parmi les matériaux qui font l'objet de telles études, nous nous sommes intéressés aux conducteurs ioniques de la famille LAMOX (oxydes dérivant du composé La₂Mo₂O₉ par substitution cationique partielle du lanthane et/ou du molybdène). Ces oxydes, dont la conductivité ionique élevée (supérieure à $6.10^{-2} \text{S.cm}^{-1}$ à 800°C) [6] a été mise en évidence au laboratoire, sont très prometteurs pour la réalisation de piles à combustible, en tant que matériau d'électrolyte ou plus probablement d'électrode (anode). Ils sont également potentiellement très intéressants pour la réalisation de membranes perméables à l'oxygène ou pour la catalyse d'oxydation grâce à la présence du molybdène [7-9]. L'ensemble de ces applications nécessite des mises en forme très différentes, sous forme de revêtements denses ou poreux (pour la réalisation de membranes électrolytiques ou d'électrodes, respectivement) mais également de poudres possédant des surfaces spécifiques élevées (pour la catalyse). Le développement de voies de synthèse permettant de réaliser ces différentes mises en forme et

de favoriser une nanostructuration fait donc partie des travaux dédiés à cette famille de matériaux.

Le travail de cette thèse entre dans ce cadre. Il a consisté à étudier des méthodes de synthèse par chimie douce de types voie sol gel et procédé polyol encore inexplorées pour ces matériaux. Notre objectif a été d'exploiter les nombreux paramètres expérimentaux qui régissent ces procédés afin de permettre la réalisation de poudres nanostructurées ainsi que de films de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, en vue de faciliter l'utilisation de ces composés dans l'ensemble de leur applications potentielles et plus particulièrement pour l'élaboration de piles à combustible de type SOFC.

Ce manuscrit comporte 5 chapitres, répartis de la façon suivante.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les piles à combustible et leur principe de fonctionnement, en particulier pour les piles de type SOFC. Je présenterai les problématiques de l'abaissement de la température de fonctionnement de ces piles. Je terminerai ce chapitre par une étude bibliographique sur les propriétés structurale et physique ainsi que sur les méthodes de synthèse répertoriées des composés LAMOX.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des deux méthodes de synthèse par chimie douce adoptées ainsi que des techniques de mise sous forme de couches minces employées. La seconde partie du chapitre expose aussi les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail.

Dans le troisième chapitre, sont présentés les résultats des synthèses du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par voie sol gel. Une présentation détaillée y est faite des conditions expérimentales de synthèse que nous avons choisies d'utiliser dans le cadre de ce travail. L'influence des principaux paramètres de synthèse sur la pureté des produits finaux est discutée.

Le chapitre quatre est consacré à la description de la synthèse de particules nanostructurées de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par le procédé polyol, et l'étude de l'effet des différents paramètres de synthèse sur la pureté et la morphologie des poudres formées. La fin de ce chapitre porte sur les premières réalisations de films minces issus de ce procédé.

Finalement, le cinquième chapitre est consacré à l'étude de propriétés d'échantillons nanostructurés de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. La première partie de ce chapitre est dédiée à l'étude des propriétés de conduction ionique en fonction de la microstructure des particules. Pour cela, les conditions de frittage, permettant de densifier au maximum les poudres obtenues sous forme

des pastilles tout en conservant la nanostructuration des produits, ont préalablement été définies. La deuxième partie du chapitre porte sur l'étude de la réductibilité des poudres de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ synthétisées par le procédé polyol puis à leur réoxydation, en comparaison avec celles de poudres obtenues par voie solide.

Références

- [1] EG & G Services Techniques Inc, S. édition, W. Virginie, *Manuel Fuel Cell*, 7e éd., 2004, 2-6.
- [2] De Souza, S.; Visco, S. J.; De Jonghe, L. C. *Solid State Ionics* 1997, 98, (1-2), 57-61.
- [3] Schoonman, J.; Dekker, J. P.; Broers, J. W.; Kiwiet, N. J. *Solid State Ionics* 1991, 46, (3-4), 299-308.
- [4] Steele, B. C. H.; Heinzl, A. *Nature* 2001, 414, (6861), 345-352.
- [5] Benamira, M. Thèse de doctorat, Université Paris VI, Paris, 2008.
- [6] Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Retoux, R.; Laligant, Y. *Nature* 2000, 404, 856-858.
- [7] Kim, Y.-C.; Ueda, W.; Moro-oka, Y. *Applied Catalysis* 1991, 70, (1), 175-187.
- [8] Wu, J.-m.; Yang, H.-p.; Fan, Y.-n.; Xu, B.-l.; Chen, Y. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2007, 35, (6), 684-690.
- [9] Huynh, Q.; Selmi, A.; Corbel, G.; Lacorre, P.; Millet, J. M. M. *Journal of Catalysis* 2009, 266, (1), 64-70.

Chapitre I : Etude Bibliographique

1. Introduction	7
2. Piles à combustible	7
2.1. Historique	7
2.2. Généralités	9
2.2.1. Principes de fonctionnement des piles à combustible	9
2.2.2. Les différentes configurations de la pile SOFC	11
2.2.2.1. La configuration double-chambre	11
2.2.2.2. La configuration mono-chambre	11
2.2.3. Les différents composants de cœur d'une pile SOFC	12
2.2.3.1. Electrolyte	12
2.2.3.2. Electrodes	13
2.2.4. Problématique de l'abaissement de la température de fonctionnement des piles SOFC	15
3. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et la famille LAMOX	17
3.1. Transition de phase et structure cristalline	18
3.1.1. Structure de la forme β	19
3.1.2. Structure de la forme α	20
3.2. Propriétés et applications des composés LAMOX	21
3.2.1. Origine de la conductivité ionique.	21
3.2.2. Limite d'utilisation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ comme électrolyte	22
3.2.3. Utilisation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ réduit comme matériau d'anode	26
3.2.4. Applications catalytiques	28
3.3. Synthèse des composés LAMOX	30
3.3.1. Synthèse par voie solide	30
3.3.2. Synthèse par chimie douce	31
3.3.2.1. Synthèse par la voie Pechini modifiée	31
3.3.2.2. Synthèse par lyophilisation	32
3.3.2.3. Synthèse par voie micro-onde	35
3.3.2.4. Synthèse par la méthode citrate	36
3.3.2.5. Synthèse par Sol-Gel	37
3.3.2.6. Synthèse par pyrolyse de spray	39
4. Conclusion et objectifs	40
Références	41

Chapitre I : Etude Bibliographique

1. Introduction

Une pile à combustible est un générateur qui produit de l'énergie électrique à partir d'un processus électrochimique entretenu par l'apport de combustible, généralement de l'hydrogène. Cette production est efficace tout en respectant l'environnement. Au cours de ce chapitre je commence avec un bref rappel sur les piles à combustible, suivi d'une description de leurs principes de fonctionnement, en particulier pour les piles à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC). Ensuite je présenterai les matériaux utilisés actuellement en tant qu'électrolytes ou électrodes solides dans les piles SOFC, ainsi que les problématiques de l'abaissement de la température de fonctionnement de ces piles qui sont principalement liées aux propriétés physico-chimiques de ces matériaux. Je finirai par une étude bibliographique sur les propriétés structurale et physique ainsi que les méthodes de synthèse des composés LAMOX, présentés comme potentiels matériaux de cœur de piles SOFC à température intermédiaire, et dont l'étude de la mise en forme nanoparticulaire fait l'objet du présent travail.

2. Piles à combustible

2.1. Historique

La première pile à combustible a été mise au point vers le milieu du XIX^e siècle par Sir William Grove [1]. Il s'agissait d'une pile hydrogène/oxygène en milieu acide sulfurique dilué en contact avec des électrodes de platine (**Figure I.1**). La puissance de la cellule était très faible. En 1930, les piles à combustible devinrent crédibles, grâce aux travaux de l'ingénieur anglais Francis T. Bacon. Celui-ci peut être considéré comme le pionnier de leur développement industriel grâce à la réalisation en 1953 d'un premier prototype de pile à combustible hydrogène/oxygène en milieu KOH aqueux, produisant 1 A/cm² sous 0.8 V [1].

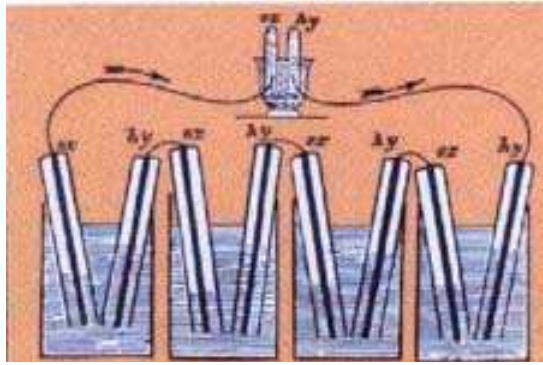


Figure I.1 : Dessin expérimental original de Sir William Grove

Il existe 6 principaux types de piles à combustible :

- AFC (Alkaline Fuel Cell),
- PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell),
- DMFC (Direct Methanol Fuel Cell),
- MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell),
- PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell),
- SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

Ces piles se différencient selon la nature de leur électrolyte, leur température de fonctionnement, leur architecture et les domaines d'application dans lesquels chaque type peut être utilisé. Par ailleurs, chaque pile a des exigences différentes en termes de combustibles.

Les principaux domaines d'application de ces piles sont les suivants :

- ❖ Les applications portables.
- ❖ Les applications embarquées (transports automobile, sous-marin, spatial...)
- ❖ La cogénération (industrielle ou groupement d'habitations).
- ❖ La production centralisée d'électricité.

Ci-après est présenté un tableau récapitulatif des caractéristiques de ces piles (**Tableau I.1**).

Tableau I.1 : Les différents types de piles à combustibles : nature d'électrolyte, température de fonctionnement, rendement et applications visées.

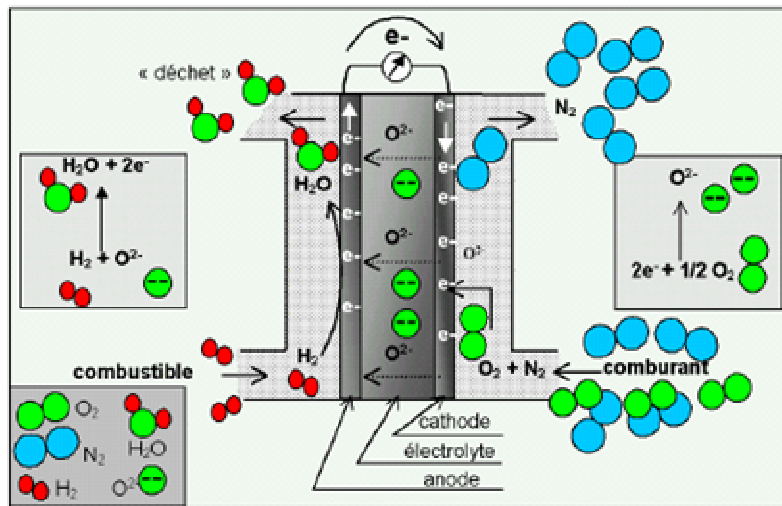
Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	MCFC	PAFC	SOFC
Electrolyte	Solution de KOH	Membrane polymère conductrice de proton	Membrane polymère conductrice de proton	Li_2Co_3 et K_2Co_3 fondu dans une matrice LiAl_2	Acide phosphorique	ZrO_2 et Y_2O_3
Ions dans l'électrolyte	OH^-	H^+	H^+	Co_3^{2-}	H^+	O^{2-}
Température de fonctionnement	60-80°C	60-100°C	60-100	600-660°C	180-220°C	700-1000°C
Rendement	35%	35%	35%	50%	40%	70%
Combustible	H_2	H_2	Méthanol	H_2	H_2	H_2
Oxydants	O_2 (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	Spatial	Automobiles, Portable, Cogénération, Maritime	Portable	Cogénération, Production centralisée d'électricité	Cogénération,	Cogénération, Production centralisée d'électricité, Automobile

2.2. Généralités

La production d'énergie avec un générateur électrochimique, tel que la pile à combustible, est relativement complexe. En effet il faut gérer tout un système qui contient : les gaz (production, stockage), la création d'un courant continu ou alternatif selon l'application visée et les déchets formés pendant le fonctionnement (eau, chaleur). Le système de gestion ne sera pas considéré ici.

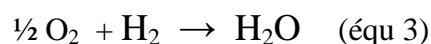
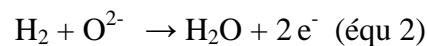
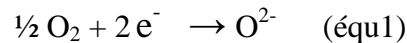
2.2.1. Principes de fonctionnement des piles à combustible

Etant donné le cadre de cette étude, le principe de fonctionnement d'une pile à combustible sera décrit en prenant les piles SOFC comme référence. La pile à combustible est généralement un ensemble de mono-cellules montées en série ou en parallèle pour produire une puissance souhaitée. Cette association est appelée « stack ». Une monocellule (**Figure I.2**) sera utilisée pour décrire le fonctionnement d'une pile à combustible.



• **Figure I.2** : Schéma d'une monocellule de pile à combustible [2].

Comme dans tout générateur électrochimique, l'électrolyte, l'anode et la cathode constituent les trois éléments essentiels du coeur d'une cellule SOFC. La production d'électricité y est basée sur un processus électrochimique inverse de celui de l'électrolyse de l'eau. Du côté de la cathode, l'oxygène se trouve réduit sous forme d'ions O^{2-} (équ1). L'électrolyte conduit les ions oxyde jusqu'à l'anode, lieu de l'oxydation de l'hydrogène produisant de l'eau (équ2). La réaction globale (équ3) de la cellule est exothermique, elle permet de générer de la chaleur en plus du courant électronique. L'utilisation de cette chaleur en cogénération permet d'obtenir un rendement de 0.7 dans le cas des SOFC, supérieur à celui d'une machine thermique ($\sim 0,4$) [2].



Il est à noter que certaines piles à combustible, y compris SOFC, peuvent fonctionner avec des combustibles hydrocarbures, avec l'anode jouant le rôle de reformeur interne de l'hydrocarbure en hydrogène [3].

La température de fonctionnement des piles SOFC se situe entre 500 et 1000°C. Une telle température nécessite l'utilisation de matériaux possédant des propriétés optimales pour leur fonction, mais également une compatibilité avec les autres matériaux composant le cœur de la pile.

Chaque élément doit être stable chimiquement dans les conditions d'utilisation de la pile. En effet, chaque composant doit posséder des propriétés constantes en milieu réducteur et/ou oxydant en fonction de son rôle au sein du cœur de la pile. De plus, les différents composés doivent posséder des coefficients d'expansion thermique compatibles entre eux pour éviter l'apparition de contraintes mécaniques. Celles-ci peuvent en effet entraîner une délamination des couches qui se traduit par un dysfonctionnement de la cellule. Enfin, les matériaux doivent être inertes chimiquement vis-à-vis

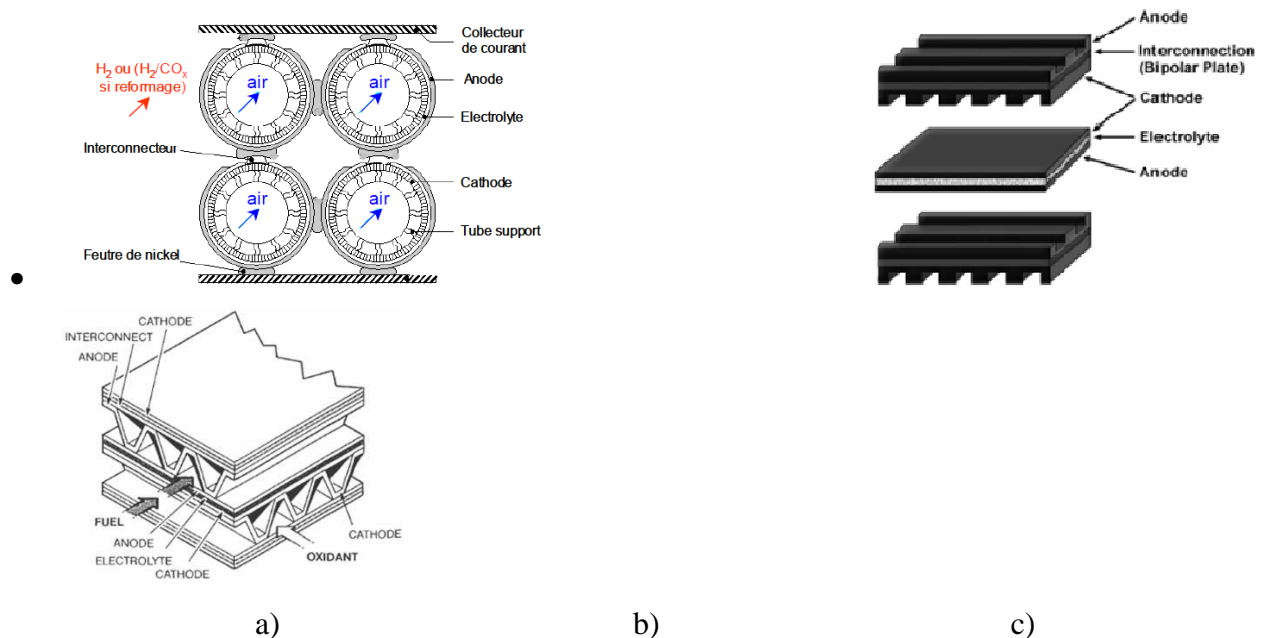
des autres composantes. Pour un bon fonctionnement de pile, il est nécessaire que l'ensemble de ces conditions soient respectées en y incluant également un faible coût de fabrication [4].

2.2.2. Les différentes configurations de la pile SOFC

Les piles SOFC existent en deux configurations, les configurations double-chambre et mono-chambre et sous divers types de géométries.

2.2.2.1. La configuration double-chambre

Plusieurs géométries de piles SOFC à configuration double-chambre utilisant toutes le dihydrogène ou le gaz de synthèse (H_2 , CO_x) comme combustible, et présentant des avantages et inconvénients différents, ont été développées. Les trois principales sont : La géométrie tubulaire de Siemens-Westinghouse [5] (Fig. 1.3a), la géométrie planaire [6] (Fig. 1.3b), et la géométrie monolithique [5] (Fig. 1.3c).



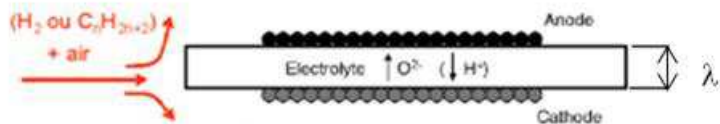
• **Figure I.3** : Les trois principales géométries de piles SOFC double-chambre.

2.2.2.2. La configuration mono-chambre

Ce type de piles fonctionne directement sous mélange unique combustible:air. Son fonctionnement repose sur la différence d'activité catalytique entre l'anode (pour l'oxydation du combustible) et la cathode (pour la réduction de l'oxygène). Ces piles furent d'abord fabriquées par Eyaud [7] et Van Gool [8] en 1960. D'autres travaux effectués en 1993 par Hibino *et al.* [9] ont été à l'origine des avancées les plus significatives dans le domaine. Ce type de pile existe sous différentes architectures [9] :

- Cellules bifaces : les deux électrodes (cathode et anode) se trouvant sur les faces opposées de l'électrolyte (**Figure I.4**). La résistance ohmique de l'électrolyte (R) dépend de la résistivité de l'électrolyte (ρ), l'épaisseur de l'électrolyte (λ) et la surface d'une électrode :

$$(S) R = \rho \frac{\lambda}{S} \quad (\text{équ4})$$

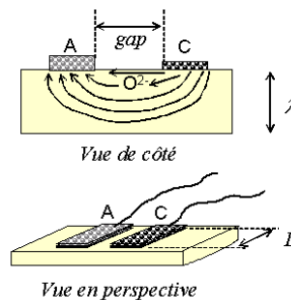


- **Figure I.4** : Architecture d'une cellule bifaces.

- Cellules à électrodes coplanaires : dans ce type de cellules les électrodes sont disposées sur la même face de l'électrolyte (**Figure I.5**). Hibino *et al.* [9] ont montré que la diminution de la distance entre les électrodes permet d'augmenter la densité de puissance.

$$R = \rho \cdot \frac{gap}{L \cdot \lambda} \quad [10-12] \quad (\text{équ 5})$$

où gap : distance inter-électrode, L : longueur d'une électrode, et λ : épaisseur de l'électrolyte



- **Figure I.5** : Architecture d'une cellule à électrodes coplanaires.

2.2.3. Les différents composants de cœur d'une pile SOFC

2.2.3.1. Electrolyte

Le rôle principal d'un électrolyte pour pile à combustible de type SOFC est de conduire les ions oxyde de la cathode vers l'anode et de bloquer les électrons afin d'éviter tout risque de court-circuit. De ce fait, il doit respecter plusieurs critères :

- être très dense et imperméable aux différents gaz utilisés. L'imperméabilité aux gaz est nécessaire pour éviter le contact entre l'oxygène (côté de cathode) et l'hydrogène (côté de l'anode) qui serait préjudiciable au bon fonctionnement de la cellule,
- être un bon conducteur ionique (10^{-2}S.Cm^{-1} à 700°C), et être un isolant électronique,
- être le plus mince possible pour minimiser les pertes résistives
- être stable aussi bien en milieu oxydant qu'en milieu réducteur,

- posséder des propriétés thermomécaniques suffisantes,
- avoir un coefficient de dilatation thermique en bonne adéquation avec les autres éléments de la pile sur une large gamme de températures (RT - 1000°C).

La zircone stabilisée à l'yttrium YSZ 8% (ZrO_2 substitué par 8% mol de Y_2O_3) est le composé actuellement employé comme matériau d'électrolyte standard [13]. YSZ 8% est à la fois chimiquement stable et de coefficient de dilatation thermique compatible avec celui des matériaux d'électrodes standard [14]. Le seul problème de cette zircone est sa faible conductivité ionique à la température visée de 700°C, ce qui rend son utilisation délicate avec des épaisseurs importantes [15]. Cependant de nombreux composés sont proposés pour son remplacement : la cérine gadolinée (GDC) est également un matériau largement utilisé [13,16-17], les gallates de lanthanes avec diverses substitutions [13,16,18], les oxydes de bismuth (BIMEVOX) [17]. Les oxydes de structure apatite à base de lanthane : germanates ($\text{La}_{10-x}\text{Ge}_6\text{O}_{26+y}$) et silicates ($\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26+y}$) montrent une bonne conductivité à basse température [14,19-20]. Mais à l'instar des composés LAMOX présentés plus loin, tous ne satisfont pas aux exigences de stabilité sous conditions opératoires de piles SOFC double-chambre.

2.2.3.2. Electrodes

✓ Cathode

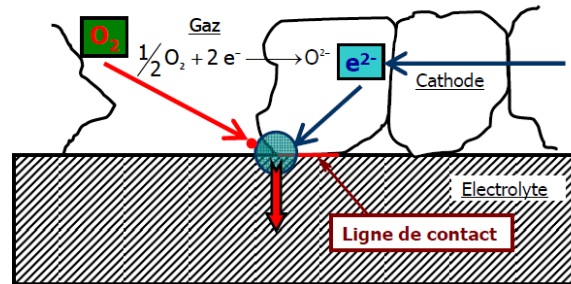
Au niveau de la cathode se fait la réaction de réduction de l'oxygène. Cette réaction est difficile à déclencher et elle génère des surtensions élevées. Grâce aux propriétés catalytiques de matériaux de cathode, cette réaction peut être favorisée. Le rôle de la cathode est donc de permettre la transformation de l'oxygène moléculaire en ions oxyde à la surface. Pour augmenter la surface de réaction vis-à-vis de l'oxygène et aider à sa diffusion, elle doit être la plus poreuse possible. En outre, pour aider à la réduction de l'oxygène, le matériau doit être conducteur électronique. De plus, il doit être aussi conducteur par ions oxyde pour aider au transfert des ions oxydes vers l'électrolyte. Les propriétés électrochimiques de la cathode sont donc essentiellement associées à sa microstructure et à ses propriétés de conduction mixte, que celle-ci provienne de deux phases différentes (cermet) ou d'une seule phase.

De ce fait un matériau de cathode doit respecter plusieurs critères :

- présenter une porosité afin de faciliter l'arrivée de l'oxygène gazeux à la zone où se produit la réaction de réduction de l'oxygène (au contact entre la phase gazeuse(O_2), le conducteur électronique(e^-) et le conducteur ionique (O^{2-}) : ligne TPB (triple phase boundary) pour un conducteur composite (**Figure I.6**), ou surface des grains pour un conducteur mixte (**Figure I.7**)).
- présenter de bonnes propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction de réduction de

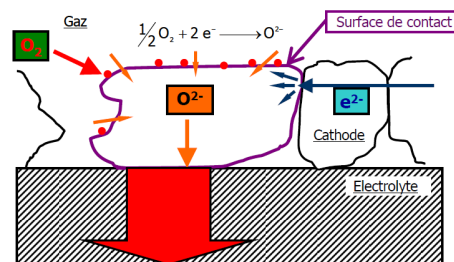
l'oxygène,

- avoir une conductivité mixte la plus élevée possible,
- posséder de bonnes propriétés électrochimiques,
- être stable chimiquement sous air, chimiquement inerte avec les matériaux d'électrolyte et d'interconnection
- posséder un coefficient de dilatation thermique très proche de ceux des autres éléments de la pile, entre la température ambiante et le température de fonctionnement de la pile.



- **Figure I.6** : Réduction de l'oxygène au point triple oxygène-conducteur électronique – conducteur ionique.

L'utilisation de conducteurs mixtes ionique-électronique, en augmentant le nombre de points triples, permet d'obtenir une meilleure réactivité au sein de la cathode et favorise la diffusion des ions O^{2-} vers l'électrolyte. Les ions O^{2-} formées par réduction de l'oxygène peuvent ainsi diffuser à travers le matériau de cathode jusqu'à l'électrolyte. La réaction de réduction peut se dérouler sur toute la surface des grains de la cathode en contact avec le gaz (**Figure I.7**).



- **Figure I.7** : Réduction de l'oxygène via un conducteur mixte, montrant l'accroissement de la surface réactionnelle

✓ Anode

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Cette réaction se produit également aux points triples, lieu de rencontre entre le gaz (H_2) et les ions oxyde (O^{2-} en provenance de l'électrolyte) et d'évacuation des électrons (par l'anode). Les produits de cette réaction sont de l'eau et des électrons. La fabrication d'un matériau d'anode doit permettre de favoriser la présence de ces points triples. Tout comme les autres matériaux de la pile, une anode se doit aussi de

respecter plusieurs critères :

- présenter une conductivité électronique élevée, 10 à 100 S.cm⁻¹,
- présenter une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de H₂,
- être stable chimiquement jusqu'à de basses pressions partielles d'oxygène : 10⁻²¹ atm,
- être poreuse afin d'amener le combustible (H₂) et permettre d'évacuer facilement l'eau sous forme vapeur,
- avoir un coefficient de dilatation thermique en bonne adéquation avec les autres éléments de la pile.

Le matériau d'anode est classiquement un cermet c'est-à-dire un composite céramique (Matériau d'électrolyte/métal), mais de nouveaux matériaux conducteurs mixtes ioniques et électroniques (MIEC) sont étudiés, comme les pérovskites type La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O₃ et Sr₂MoMgO_{6-δ}, ou comme La₂Mo₂O₉ amorphe réduit (voir plus loin).

2.2.4. Problématique de l'abaissement de la température de fonctionnement des piles SOFC

Les enjeux actuels pour les piles SOFC sont la diminution des coûts, l'augmentation de la durée de vie, avec pour valeur cible cinq ans minimum, et la réussite du passage de l'échelle laboratoire au prototype de forte puissance. Les recherches tendent depuis quelques années à la mise au point d'architectures innovantes ainsi que le développement de matériaux permettant de fonctionner à des températures réduites autour de 600-800°C.

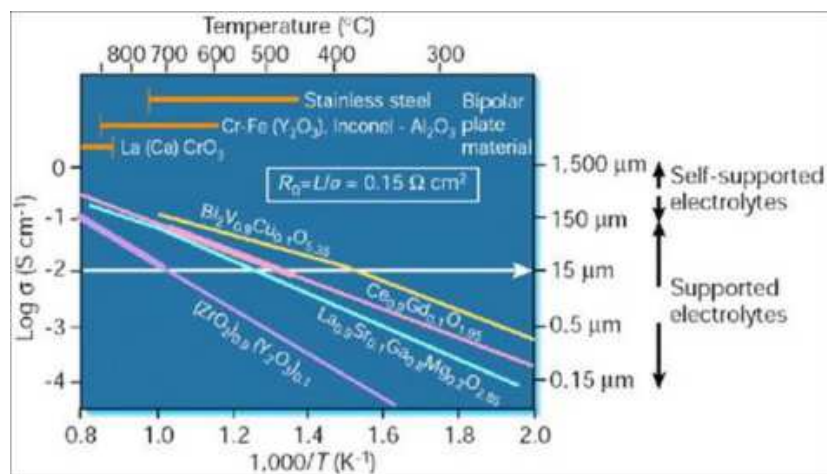
Les piles SOFC fonctionnent à haute température, entre 800 et 1000°C. Ces hautes températures imposent d'importantes contraintes qui affectent les propriétés physicochimiques des matériaux. De plus, ces températures élevées accroissent la réactivité des matériaux et peuvent donner lieu à la formation de phases isolantes aux interfaces électrodes/électrolyte qui diminuent les performances de la pile. La diminution de la température de fonctionnement des piles SOFC doit permettre, d'une part d'augmenter leur durée de vie, en évitant les dégradations mécaniques et, d'autre part, de ralentir la réactivité chimique et la cinétique de dégradation des composants de la pile. Ceci devrait permettre d'utiliser des matériaux d'interconnexions moins coûteux tels que les aciers inoxydables. L'abaissement de température de fonctionnement entre 600 et 800°C se répercutant sur la chute ohmique dans l'électrolyte, il serait intéressant de développer de nouveaux électrolytes ayant dans cette zone de température des performances comparables à celle de YSZ à 1000°C.

Dans la littérature, parmi les solutions trouvées figurent les nouvelles architectures de piles IT-SOFC (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell) à base de couches minces. Ce type d'architecture permet de maîtriser la chute ohmique de l'électrolyte due à l'abaissement de la

température de fonctionnement en diminuant l'épaisseur d'électrolyte. Pour les piles qui fonctionnent à 1000°C, l'épaisseur de l'électrolyte est de l'ordre de 100-200 μm . De Souza *et al.* [21] ainsi que Schoonman *et al.* [22] ont montré que l'on peut avoir les mêmes performances qu'une cellule mono-chambre fonctionnant à 1000°C avec une épaisseur d'électrolyte de l'ordre de 10 μm à des températures de l'ordre de 800°C.

Les couches minces d'un électrolyte ont une épaisseur comprise entre 100nm et 10 μm [23-26], dans ce cas l'électrolyte ne peut pas être utilisé comme support mécanique pour des applications SOFC. Cette fonction peut être prise en charge par une des deux électrodes. L'anode peut être utilisée comme support (cellules à géométrie "anode support"); on y dépose par différentes techniques l'électrolyte sous forme de couche mince [23-24,27]. Les travaux de Steele et Heinzl [27] relient la température de fonctionnement, l'épaisseur de l'électrolyte et la conductivité ionique pour les quatre matériaux suivants : $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$, $\text{Bi}_2\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{5,35}$, $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$, et $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$. Ils quantifient l'importance de la chute ohmique en fonction de l'épaisseur du conducteur ionique (**Figure I.8**).

Pour une couche mince de 15 μm , la zircone yttrée atteint une conductivité de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, exigée par le cahier des charges des matériaux d'électrolyte, pour une température de 700°C, contre seulement 500°C dans le cas de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$.



- **Figure I.8 :** Conductivité ionique en fonction de la température pour une sélection de matériaux électrolytes [27].

Les travaux de De Souza *et al.* [21] montrent que l'épaisseur d'électrolyte est un facteur déterminant de la densité de puissance. Une cellule SOFC Ni-YSZ/YSZ/La_{0,85}Sr_{0,15}MnO₃ avec une épaisseur d'électrolyte de 10 μm permet d'avoir à 800°C une densité de puissance élevée (2 W.cm⁻²) alors qu'une monocellule à électrolyte YSZ d'épaisseur 200 μm est sensée délivrer un puissance 4 fois plus faible [28]. A plus basse température ce sont les surtensions aux électrodes qui

limitent la densité de puissance.

L'utilisation de couches minces permet, par mise en forme de nouvelles architectures et configurations, d'obtenir une bonne qualité microstructurale des interfaces électrode/électrolyte. Malgré leurs conductivités ioniques élevées, les matériaux d'électrolyte qui peuvent remplacer YSZ à température intermédiaire présentent un problème d'instabilité sous atmosphère réductrice. Une solution à ce problème consiste à faire protéger l'électrolyte en déposant une couche mince purement conductrice ionique à l'interface électrolyte/électrode.

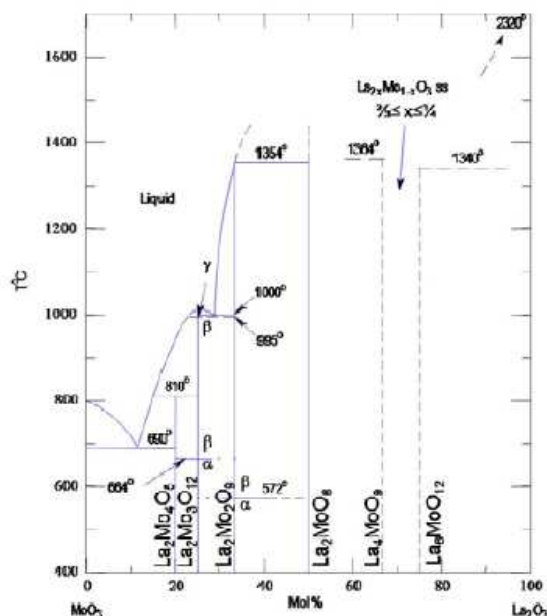
Outre la diminution de la température de fonctionnement, les couches minces permettent la maîtrise de la conductivité électrique par le contrôle de la microstructure nanocristalline. Il a en effet été constaté que les couches minces nanocristallines présentent, dans la plupart des cas, des propriétés physiques (optiques, électriques, mécaniques) très différentes de celles observées pour les matériaux massifs microcristallins.

En général les couches minces sont constituées de grains de taille inférieure à 150 nm, ce qui modifie la nature des joints de grains, et peut ainsi donner à ces matériaux des propriétés électriques, des cinétiques de réaction et des stabilités thermiques meilleures que celles obtenues pour les céramiques des tailles micrométriques [29-32].

Une étude de l'effet de l'épaisseur des couches et la taille des particules sur les propriétés conductrices de YSZ (8 mol% de Y_2O_3) a été effectuée par Kosacki *et al.* [31]. Ils ont montré que la conductivité ionique de YSZ sous forme de couche mince d'épaisseur comprise entre 400 et 700 nm avec une taille des grains de l'ordre de 20 nm (préparée par sol gel) est 100 fois supérieure à celle de YSZ massif avec une taille de grains de 2 μm , avec des énergies d'activation respectives de 0,93 eV et 1,23 eV. Des résultats similaires ont été obtenus pour des couches de la cériine dopée avec 20 mol% d'oxyde de gadolinium [33].

3. $La_2Mo_2O_9$ et la famille LAMOX

Le diagramme de phase La_2O_3 - MoO_3 a été étudié par Fournier et al. (**Figure I.9**) [34] et par Rode et al. [35]. J. P. Fournier et ses collaborateurs établissent un diagramme de phase où six composés ternaires définis sont présents: La_6MoO_{12} , La_4MoO_9 , La_2MoO_6 , $La_2Mo_2O_9$, $La_2Mo_3O_{12}$, et $La_2Mo_4O_{15}$.



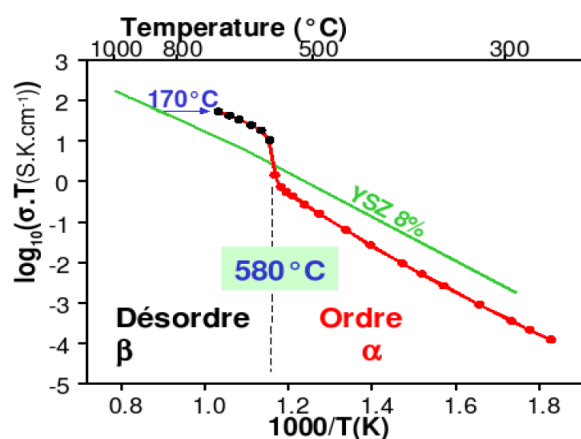
• **Figure I.9** : Diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ établi par Fournier et al. (1970)

Le molybdate de lanthane $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a attiré l'attention en raison de sa conductivité anionique supérieure à celle de YSZ au-dessus de 580°C , ce qui en fait un candidat potentiel comme électrolyte de pile SOFC à température intermédiaire [36]. Ce composé avait été découvert il y a plus de 40 ans indépendamment par Alekseev [37] et Fourier [34], ces derniers ayant effectué la synthèse par voie solide. Ce n'est qu'en l'an 2000 que P. Lacorre et collaborateurs ont mis en évidence la conductivité ionique exceptionnelle de ce composé ($6 \cdot 10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 800°C).

Dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, le lanthane et le molybdène peuvent être substitués partiellement (voire totalement dans un ou deux cas) par divers cations, conduisant à une nouvelle famille de conducteurs par ions oxyde appelée famille LAMOX [36-43]

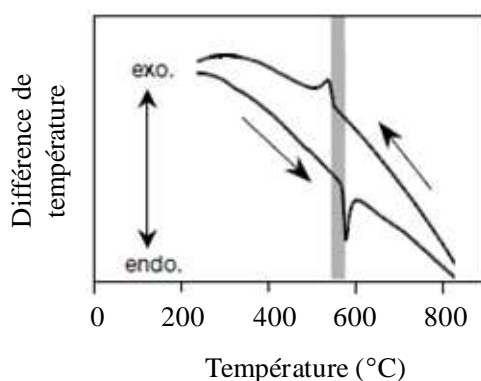
3.1. Transition de phase et structure cristalline

Le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ présente deux formes, une forme basse température appelée $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et une forme haute température $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. A $T=580^\circ\text{C}$, une transition de phase du premier ordre est observée, avec au chauffage une augmentation du volume de la maille de $\sim 0,46\%$. Cette transition s'accompagne d'une augmentation de conductivité d'un à deux ordres de grandeur (**Figure I.10**). Les courbes d'Arrhenius comparées montrent que la conductivité de la forme haute température $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est supérieure à celle de la zircone yttrée (à 8% molaire). L'énergie d'activation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est de l'ordre de 1 eV, similaire à celle des autres conducteurs anioniques utilisés comme matériaux d'électrolyte pour SOFC. Cette figure illustre l'intérêt de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en vue d'application dans les piles SOFC car il permettrait une diminution de la température de fonctionnement.



- **Figure I.10** : Conductivités comparées du $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et de la zircone yttrée (à 8% molaire).

La courbe ATD de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ montre un pic endothermique à proximité de 580°C au cours du chauffage et un pic exothermique à une température environ 540°C au cours du refroidissement. Ceci montre que cette transition de phase est réversible, avec hystérésis (**Figure I.11**) [44-45].



- **Figure I.11** : Courbes ATG/ATD de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [36].

3.1.1. Structure de la forme β

La structure cristalline de la forme haute température $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a été déterminée par Goutenoire *et al.* en 2000 [46]. Cette structure présente une similarité avec celle de $\beta\text{-SnWO}_4$. $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ cristallise dans le système cubique ; sa structure a été déterminée à $T = 617^\circ\text{C}$ sur poudre par méthode *ab-initio* dans le groupe d'espace non centro-symétrique $P2_13$ (paramètre de maille $a = 7.2014(5)\text{\AA}$) [36,46].

Les atomes d'oxygène sont localisés sur 3 sites cristallographiques différents dont deux sont partiellement occupés. Les atomes d'oxygène du site O(1) sont totalement occupés tandis que les sites de type O(2) et O(3) sont occupés respectivement à 78% et 38% à 670°C . A cette température, les facteurs d'agitation thermique élevés pour tous les oxygènes attestent de la forte délocalisation des anions, communément observée dans le cas des conducteurs anioniques (**Tableau I.2**). Les

cations Mo^{6+} sont entourés de 7 sites d'oxygène avec des distances interatomiques allant de 1.71 à 1.84 Å (**Figure I.12**). L'occupation des sites O(2) et O(3) étant partielle, la coordinence moyenne du molybdène est 4,5. Les cations La^{3+} sont entourés de 15 sites d'oxygène. Les distances interatomiques varient de 2,51 à 2,81Å. En tenant compte de l'occupation partielle, la coordinence moyenne du lanthane est de 10 [47-48].

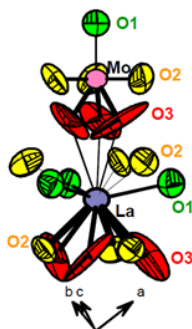


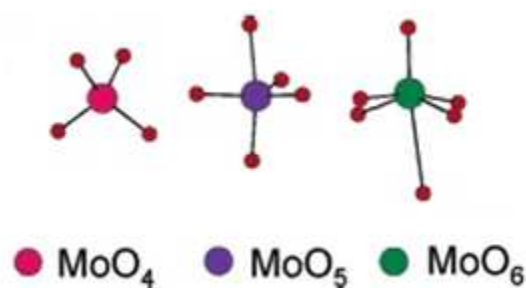
Figure I.12 : Environnement de Mo^{6+} et La^{3+} dans $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à 670°C.

Tableau I.2 : Paramètres cristallographiques de la forme $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à 670°C.

Atome (site)	La (4a)	Mo (4a)	O1 (4a)	O2 (12b)	O3 (12b)
x	0,8528(3)	0,1697(5)	0,3165(6)	0,9928(7)	0,911(3)
y	0,8528(3)	0,1697(5)	0,3165(6)	0,9928(7)	0,642(5)
z	0,8528(3)	0,1697(5)	0,3165(6)	0,9928(7)	0,551(2)
Taux d'occupation	1	1	1	0,78(2)	0,38(2)
Facteur d'agitation thermique (\AA^2)	5,6(2)	4,5(1)	6,9(2)	7,7(4)	19(2)

3.1.2. Structure de la forme α

La forme basse température α du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ présente une légère distorsion monoclinique (groupe d'espace P2_1) par rapport à la forme haute température cubique (angle $\beta = 90,40^\circ$). Cette forme de volume de maille très grande ($V = 8796 \text{ \AA}^3$) présente une large surstructure par rapport à la forme cubique β ($2a \times 3a \times 4a$) et comporte 312 atomes cristallographiquement indépendants (48 La, 48 Mo, 216 O), ce qui a compliqué sa résolution structurale. Dans cette structure [49] le molybdène présente trois types de géométries de polyèdres de coordination : tétraédrique (4), bipyramidale à base triangulaire (5), et octaédrique (6) distordues (**Figure I.13**).



- **Figure I.13** : Les trois géométries de coordination pour Mo observés dans α -La₂Mo₂O₉.

L'arrangement des cations dans les deux formes α et β La₂Mo₂O₉ sont similaires à celui de β -SnWO₄. La seule différence est au niveau des sous réseau formés par les ions oxygène : la forme α est une variante ordonnée de la forme β désordonnée [45].

La **Figure I.14** compare la distribution des atomes d'oxygène dans β -La₂Mo₂O₉, α -La₂Mo₂O₉ et β -SnWO₄. Il y a une corrélation entre la distribution des atomes d'oxygène dans la forme α et la forme β : la structure de la forme conductrice β correspond à une version moyennée de la forme α .

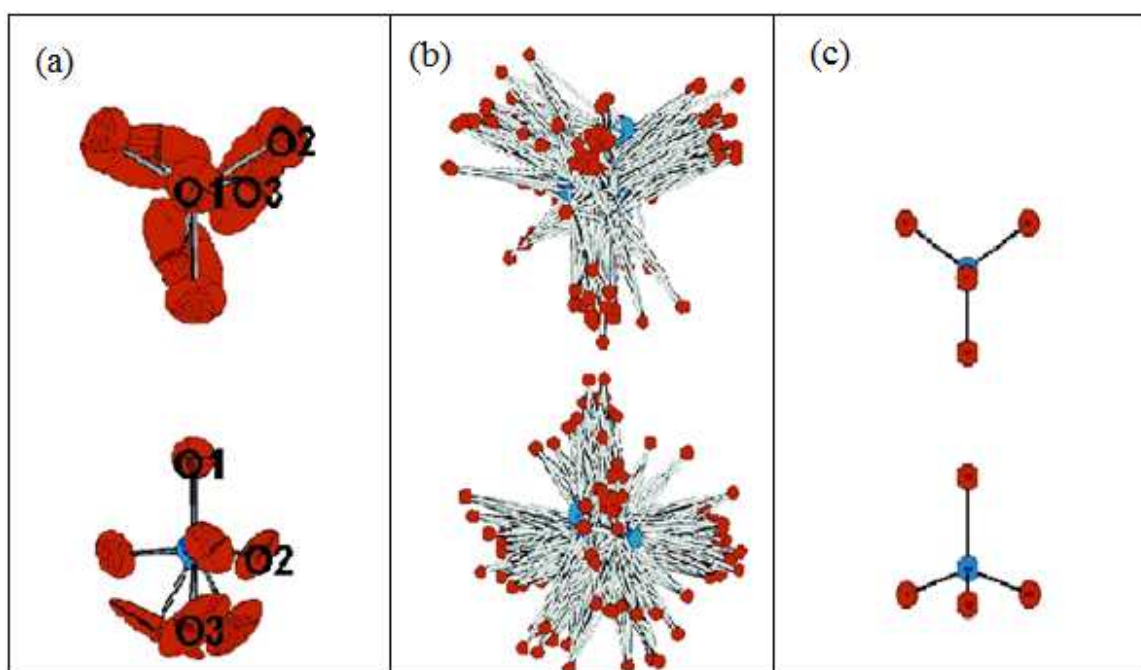


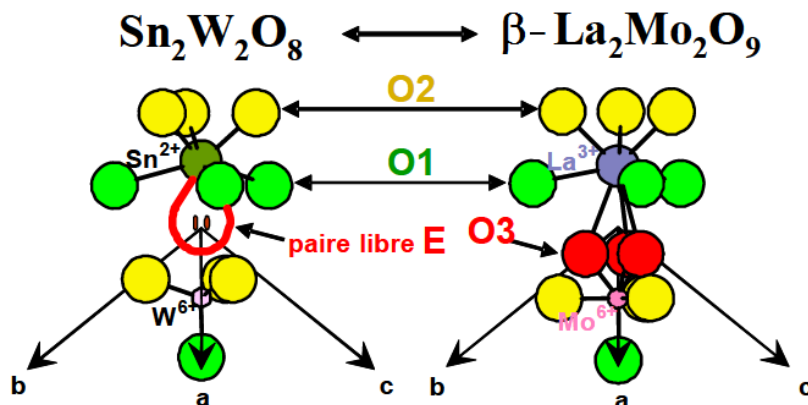
Figure I.14 : Comparaison de la distribution des atomes d'oxygène dans β -La₂Mo₂O₉ (a), α -La₂Mo₂O₉ (b) et β -SnWO₄ (c).

3.2. Propriétés et applications des composés LAMOX

3.2.1. Origine de la conductivité ionique.

L'origine de la conduction ionique dans La₂Mo₂O₉ peut être expliquée par une analogie structurale entre les formes haute température β -La₂Mo₂O₉ et β -SnWO₄ [32]. Les deux composés

ont la même symétrie cubique et le même groupe d'espace cubique ($P2_13$), ainsi que des paramètres de maille comparables. La stœchiométrie et la position de certains atomes d'oxygène est légèrement différente. Cela est dû à une paire électronique $5s^2$ non liée dans le cortège électronique de l'étain divalent, cette paire libre occupant un volume proche de celui d'un atome d'oxygène (**Figure I.15**).



• **Figure I.15** : Analogie $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\beta\text{-SnWO}_4$.

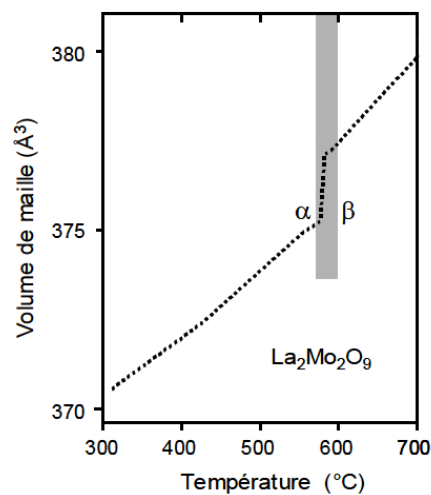
Dans $\beta\text{-SnWO}_4$, la paire libre d'électrons ($5s^2$) de Sn^{2+} occupe un volume similaire à celui occupé par l'ion O^{2-} . En effet, $\beta\text{-SnWO}_4$ peut s'écrire SnWO_4E ou $\text{Sn}_2\text{W}_2\text{O}_8\text{E}_2$, où E représente une paire d'électrons libre. Le remplacement de deux Sn^{2+} , à paire libre, par deux La^{3+} sans paire libre donne naissance à deux lacunes à la place des paires libres, dont une est occupée par l'anion oxyde supplémentaire (équilibre des charges avec La^{3+}): $2\text{E} \rightarrow \square + \text{O}^{2-}$. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ peut donc être reformulé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8+\square}$ où \square est une lacune d'oxygène. Deux paires libres sont remplacées par un ion oxyde et une lacune par laquelle cet ion peut migrer, ce qui explique la conduction par les ions O^{2-} dans ce composé. Ce principe substitutif a permis de proposer un concept cristallographique pour la recherche des nouvelles familles de conducteurs anioniques [50], appelé LPS (Lone Pair Substitution). Une analyse plus fine de la structure en termes de charpente cationique a permis une description des relations structure/conductivité [51].

3.2.2. Limite d'utilisation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ comme électrolyte

Malgré que $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ possède une conductivité ionique par ions O^{2-} supérieure à celle de YSZ (matériau référence d'électrolyte), il présente certains inconvénients et limitations vis-à-vis d'une application comme matériau d'électrolyte pour les piles SOFC. Le premier inconvénient majeur est l'instabilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sous atmosphères réductrices. Lorsqu'il entre en contact avec l'hydrogène à la température de fonctionnement d'une pile SOFC, le Mo^{6+} tend à se réduire à des états de valence plus bas. Goutenoire *et al.* [52] ont montré que $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à 760°C et en présence de H_2 dilué (6% H_2 + 94% N_2) se réduit en $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ (degré d'oxydation moyen de Mo: +5,57). Les mêmes résultats sont trouvés par Marrero-Lopez *et al.* [39] après un traitement thermique à

650°C pendant 24 heures sous un flux de 5% H₂ + 95% Ar. Cette réduction de Mo⁶⁺ conduit à l'apparition d'une conductivité électronique. Vega-Castillo *et al.* [53] ont fait, au sein de l'équipe du professeur A. Caneiro en Argentine (Centro Atomico Bariloche), une étude systématique de la stabilité thermodynamique de La₂Mo₂O₉ à 608°C et 718°C dans le domaine 10⁻²¹ Pa ≤ pO₂ ≤ 1 Pa. Cette étude confirme que ce composé ne pourrait pas être utilisé comme électrolyte de pile SOFC conventionnelle (à double chambre) sans couche de protection anodique, car son domaine de stabilité thermodynamique ne s'étend pas jusqu'aux basses pressions d'oxygène typiques du compartiment anodique de ce type de pile.

Un autre inconvénient est l'augmentation de volume (dilatation thermique) de 0,46% au cours de la transition de phase ordre/désordre (α/β) à 580°C (**Figure I.16**). Ce comportement indésirable peut induire des contraintes mécaniques au niveau des interfaces des électrodes et dans des cas extrêmes pourrait entraîner la rupture de la membrane (le coefficient de dilatation thermique de La₂Mo₂O₉ vaut 14,1 10⁻⁶ K⁻¹ entre 300 et 840 K et 18,0 10⁻⁶ K⁻¹ entre 850K et 1030K [55]).



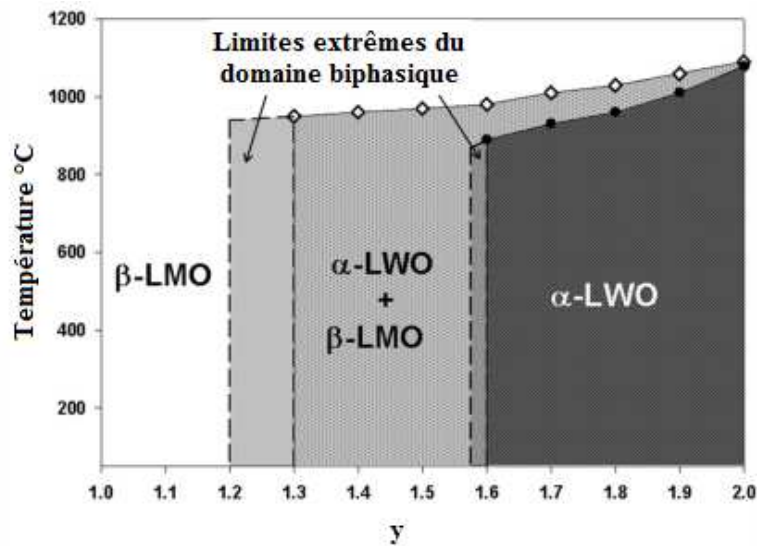
- **Figure I.16** : Dilatation de volume de maille de La₂Mo₂O₉ déterminées par thermodiffraction [55].

Dans le but de supprimer la transition de phase, un grand nombre de substitutions sur le site du lanthane ou du molybdène ont été testées. Ces substitutions stabilisent la forme β cubique (haute conductivité) à température ambiante [56-63]. La stabilisation de la forme haute température à température ambiante permet de supprimer la transition, et donc d'éviter l'augmentation de volume de maille et les contraintes mécaniques concomitantes au niveau des interfaces des électrodes. Ces substitutions sont possibles pour des teneurs limites qui dépendent de la taille et la valence du substituant.

Parmi les diverses substitutions possibles, une a été particulièrement étudiée en raison de

son intérêt potentiel pour la stabilisation de la phase LAMOX sous atmosphère réductrice: celle du molybdène par le tungstène. Les premières études issues de plusieurs laboratoires à travers le monde montraient que la substitution minimise la réduction, cela d'autant plus que le taux de tungstène est important, jusqu'au taux maximal de 75% de tungstène ($\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$) [38-43]. Par la suite, après un travail de thèse, la conclusion de Jacquens *et al.* [64] fut que seul le composé étudié le plus riche en tungstène ($\text{La}_2\text{Mo}_{0.6}\text{W}_{1.4}\text{O}_9$) était susceptible d'application comme électrolyte de pile IT-SOFC double-chambre fonctionnant en-dessous de 600°C, les composés les plus pauvres en tungstène étant plus appropriés comme matériaux d'anode MIEC. Tous peuvent par contre être utilisés comme électrolyte de pile SOFC mono-chambre, qui fonctionne sous atmosphère beaucoup moins réductrice.

La plupart de ces résultats ont été remis en cause plus récemment au cours de deux travaux de thèse. Dans le premier, U. Ravella a établi le diagramme de phase de la solution solide $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ pour $1 \leq y \leq 2$ à l'air sous pression atmosphérique (**Figure I.17**). Il montre clairement que le domaine de substitution à l'intérieur duquel la forme cubique β est stable n'excède pas la limite supérieure $y=1,2$ (les premières études l'étendaient jusqu'à $y=1,5$). Au-delà de cette limite un mélange diphasé apparaît par recuit plus ou moins longue durée autour de 750 à 800°C, témoignant du caractère métastable de la phase cubique obtenue initialement pure à température ambiante par trempe depuis une haute température. Dans le second travail de thèse, J. Vega Castillo a étendu l'étude de stabilité thermodynamique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sous faible pression d'oxygène à la solution solide $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ ($y=0.5$ et 1.0). Ce travail [65] montre que, contrairement à ce qui se passe pour $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$, pour $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ la substitution du molybdène par le tungstène n'augmente pas le domaine de stabilité thermodynamique, elle ne fait que ralentir la cinétique de réduction des phases. Contrairement à ce qui était suggéré précédemment, il n'y a donc pas d'intérêt pratique à substituer le molybdène par le tungstène (si ce n'est à faible taux pour stabiliser la phase cubique). De fait Marrero-Lopez *et al.* [39] ont montré que les substitutions au tungstène sur site molybdène diminuent légèrement la conductivité à haute température par rapport à $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\sigma_{700^\circ\text{C}}$ de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 = 0.077 \text{ S.cm}^{-1}$ et $\sigma_{700^\circ\text{C}}$ de $\text{La}_2\text{W}_y\text{Mo}_{2-y}\text{O}_9$ ($y = 0.5, 1.0$ et 1.5) = 0.049, 0.030 et 0.034 S.cm^{-1} respectivement). Le recours à la cosubstitution sur site lanthane et molybdène peut permettre d'augmenter les valeurs de conductivité par rapport à la conductivité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{W}_y\text{Mo}_{2-y}\text{O}_9$ pour $x = 0.05$ et $y = 1.0$; $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.103 \text{ S.cm}^{-1}$) [43] mais tend également à augmenter légèrement la réductibilité des matériaux [66].



- **Figure I.17 :** Diagramme de phase proposé par Ravella *et al.* [66] pour $\text{La}_2\text{W}_y\text{Mo}_{2-y}\text{O}_9$ ($1,0 \leq y \leq 2$). Notez que les limites extrêmes du domaine diphasique sont supposées être entre $1,2 \leq y \leq 1,3$ pour la phase β -LMO et entre $1,575 \leq y \leq 1,6$ pour la phase α -LWO.

J. Jacquens *et al.* [68] ont testé les possibilités d'utilisation de composés LAMOX comme électrolytes de piles SOFC mono-chambre. Ils ont montré que la série au tungstène peut être utilisée sous mélange 16%vol propane:air jusqu'à 700°C. La réalisation d'une pile SOFC à partir d'un électrolyte LAMOX se heurte à des problèmes d'incompatibilité chimique et/ou mécanique entre le composé LAMOX et les matériaux de cathode mais il n'y a aucun problème de ce type avec l'anode Ni- $\text{La}_2\text{Mo}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$. Une solution pour éviter les problèmes d'incompatibilité entre le composé LAMOX et les matériaux de cathode est l'utilisation d'une couche intermédiaire de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ à l'interface électrolyte-cathode. Tsai *et al.* [69] ont optimisé les compositions d'électrolyte LAMOX ($\text{La}_{1.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_9$) et matériaux d'électrode pour pile SOFC monochambre sous mélange méthane : air, leur permettant d'atteindre une puissance maximale de 437 mW/cm².

Comme vu précédemment, le second moyen pour abaisser la température de fonctionnement de la pile SOFC à chambre double est de réduire l'épaisseur de la couche d'électrolyte ceci à condition que le film d'électrolyte soit imperméable (afin que le gaz de combustible et l'oxygène ne se mélangent pas). Comme décrit dans le paragraphe 2.2.4, plus le film est mince plus la température de fonctionnement peut être faible. Pour cette raison, la préparation de films LAMOX denses et minces semble être un moyen intéressant pour parvenir à abaisser la température de fonctionnement de pile SOFC. Peu de travaux ont été publiés sur l'élaboration de films minces de LAMOX. P. Laffez *et al.* [70] ont utilisé la technique de pulvérisation cathodique radio fréquence (RF) pour l'élaboration des films minces de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sur des substrats céramiques Al_2O_3 . En variant la température de dépôt et la pression d'oxygène, qui sont les paramètres les plus

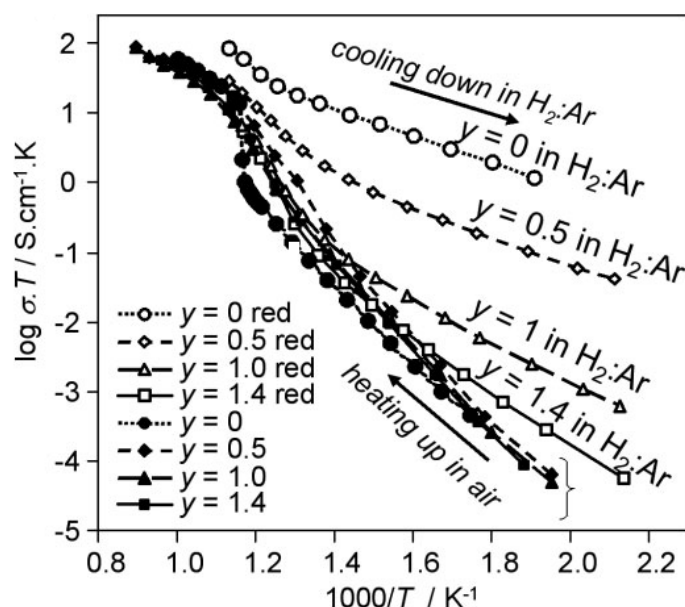
importants, ils ont obtenu trois types de films :

- Film riche en Molybdène : $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ avec la présence d'une couche de croute d'épaisseur 50nm.
- Film stœchiométrique : $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.
- Film pauvre en Molybdène : $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{MoO}_6$ avec la présence d'une couche de croute d'épaisseur 50nm.
- La densité du film augmente avec le rapport La:Mo.

Zhong Zhuang *et al.* [71] ont étudié l'influence de la taille des particules et de l'épaisseur de la couche sur la conductivité. Ils ont synthétisé des couches minces de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ d'épaisseur 1 μm par spin-coating après un traitement thermique à des températures supérieures à 500°C. Les films sont formés de particules de taille variant entre 90 et 420 nm pour des traitements entre 600°C pendant 10 heures et 700°C pendant 5 heures, respectivement. La conductivité électrique des films augmente lorsque la taille des particules diminue ($\sigma_{600^\circ\text{C}} = 0.074 \text{ S.cm}^{-1}$ pour les particules de taille 90 nm et $\sigma_{600^\circ\text{C}} = 0.019 \text{ S.cm}^{-1}$ pour les particules de taille 420 nm). Elle est supérieure à la conductivité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ synthétisé par sol-gel mis sous forme de pastille avec une taille de grains de 3 μm ($\sigma_{600^\circ\text{C}} = 0.02 \text{ S.cm}^{-1}$). L'énergie d'activation de la conductivité dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ mis sous forme de couches minces (taille des particules 90-420 nm) est de l'ordre de 0.6 eV, donc inférieure à celle de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ massif (taille des particules 3 μm) qui vaut 1.0 eV.

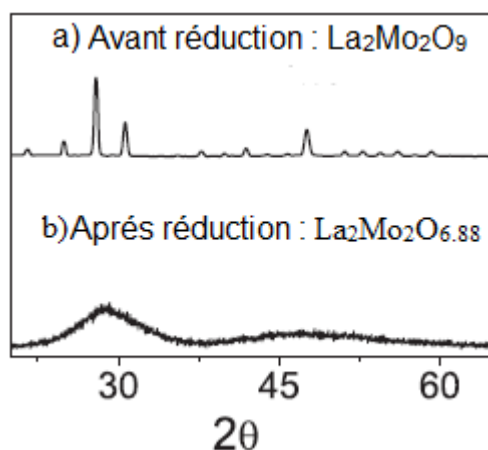
3.2.3. Utilisation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ réduit comme matériau d'anode

Les mesures de conductivité sur $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ réduit à 650°C pendant 24 heures sous un flux de 5% $\text{H}_2 + 95\% \text{ Ar}$ effectuées par Marrero-López *et al.* [39] montrent une augmentation de la conductivité totale avec conservation de la structure de LAMOX. Cette augmentation de conductivité est expliquée par la présence de molybdène à valence mixte +6/ +5, le molybdène perdant un oxygène de son environnement, ce qui donne lieu à une conductivité électronique de type n. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ réduit présente donc une conductivité mixte : électronique et anionique. Les mêmes résultats sont trouvés par Jacquens *et al.* [64], qui ont mesuré la conductivité de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ réduit au refroidissement sous hydrogène dilué. Ils montrent une augmentation de la conductivité et une diminution de l'énergie d'activation pour les composés faiblement substitués au tungstène (**Figure I.18**)



- **Figure I.18** : Les courbes de conductivité de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ dans l'air (chauffage) et en hydrogène dilué (refroidissement) [63].

Vega Castillo *et al.* [72] montrent que le $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, traité thermiquement à 608°C sous flux de gaz 10% H_2 + 90% Ar perd de l'oxygène de façon continue jusqu'à qu'il se transforme en une phase amorphe de composition $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.88}$ (**Figure I.19**). La réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en phase amorphe se produit à des températures inférieures à 900°C , la phase amorphe $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.88}$ subissant une légère cristallisation au-dessus de cette température.

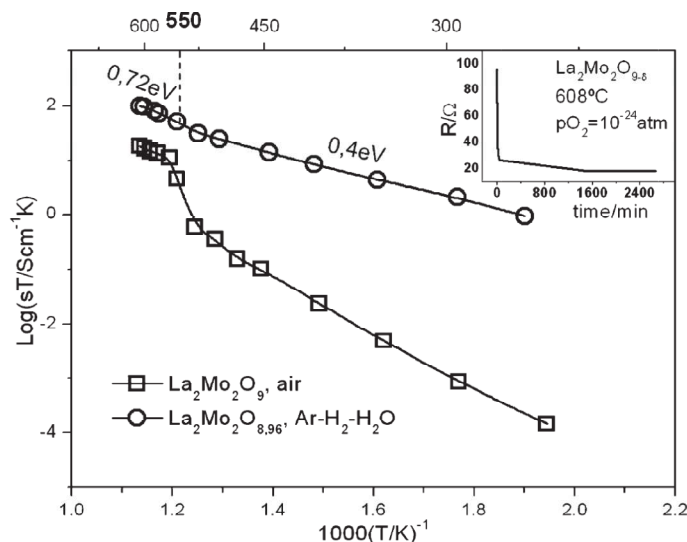


- **Figure I.19** : DRX à température ambiante de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: a) avant la réduction (pastille), b) après réduction (pastille broyée) [72].

Goel *et al.* [73] ont confirmé que les échantillons réduits montrent une augmentation de la conductivité électrique à haute température et que la conductivité dépend de la porosité de l'échantillon. La conductivité devient essentiellement de nature électronique. L'augmentation de la conductivité électrique avec l'augmentation de porosité est attribuée au fait que plus la surface de

contact entre le gaz et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est importante, plus la réduction de Mo^{6+} devient rapide.

Les travaux de Vega Castillo *et al.* [53] ont montré que la réduction partielle du molybdène dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à 608°C conduit, dans le domaine $10^{-25} < p\text{O}_2 < 10^{-23}$, à un composé défini de structure type LAMOX et de composition $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8,96}$, dont la conductivité électrique (voir **Figure I.20**) est bien supérieure à celle de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sous air, surtout à basse température (phase α).



- **Figure I.20** : La conductivité en fonction de la température pour $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sous air et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8,96}$ sous mélange de gaz $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ [53].

Comme nous l'avons vu précédemment, l'électrolyte dans une SOFC ne doit pas présenter une conductivité électronique, tandis que les matériaux d'électrode peuvent présenter une conductivité mixte (MIEC). L'observation de conduction électronique dans les matériaux LAMOX sous atmosphère réductrice donne la possibilité de les utiliser comme matériaux d'anode.

Lu et Zhu [74] ont par ailleurs testé la forme amorphe très réduite de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (paragraphe 2.2.3.2) comme matériau d'anode MIEC dans une pile SOFC conventionnelle avec $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{3-\delta}$ en tant qu'électrolyte et $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ comme cathode. Ils ont atteint sous hydrogène sec à 800°C une densité de puissance de $0,86\text{ W/cm}^2$ comparable à celle obtenue avec une anode en $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$, une bonne tolérance au soufre jusqu'à 20ppm de H_2S , et une meilleure stabilité au cyclage que $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$.

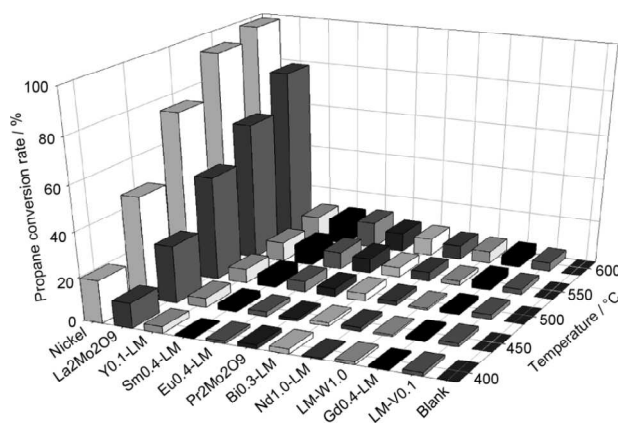
3.2.4. Applications catalytiques

Les molybdates sont connus pour leur aptitude à catalyser des réactions d'oxydation d'hydrocarbures en aldéhydes : $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et Bi_2MoO_6 catalysent la conversion du propane en acroléine [75-76] et par ailleurs il a été montré que des poudres à particules ultrafines de $\text{Ce}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ et de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ catalysent l'oxydation du toluène en benzaldéhyde [76]. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ semble donc

présenter les caractéristiques d'un bon catalyseur.

Jacquens *et al.* [64] ont montré que $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ possède une bonne activité catalytique pour la conversion du propane (oxydation totale, taux de conversion 79% à 600°C) proche de celle de Nickel (98%). Le pouvoir catalytique augmente en fonction de la température. Par contre, comme le montre la **figure I.21**, les composés LAMOX substitués n'ont qu'une faible activité de conversion du propane ($\leq 15\%$). $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est donc le meilleur catalyseur d'oxydation de la série. Les tests d'activité catalytique des composés LAMOX dans un mélange de gaz méthane:air ont montré une faible activité de conversion du méthane (8% à 600°C) ce qui est logique car le méthane est le carburant contenant la liaison C-H la plus forte, donc le plus difficile à oxyder.

Un autre axe de recherche a concerné l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique (MAA) et en méthacroléine (MA), précurseurs des acryliques, qui peut être catalysée par l'hétéropolycomposé $\text{Cs}_2\text{Te}_{0.3}\text{V}_{0.1}\text{H}_{0.4}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (CsTeV). Dans le but d'améliorer le pouvoir catalytique de ce catalyseur, Huynh *et al.* [77] ont associé à CsTeV une seconde phase permettant d'augmenter les performances: le molybdate de lanthane $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, ou le molybdate de lanthane substitué au vanadium $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{8.95}$ qui évitent le frittage du catalyseur, et donc permettent de garder des propriétés catalytiques stables. L'ajout de 50% de $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{8.95}$ conserve l'activité catalytique de CsTeV mais augmente la sélectivité pour MAA et MA. Selmi *et al.* [78] ont montré que dans ce cas les matériaux LAMOX jouent plus un rôle de support de catalyseur que de co-catalyseur.



- **Figure I.21** : Les taux de conversion du propane (oxydation complète) à différentes températures pour différents composés de la famille LAMOX, comparés à celui du nickel (mesures réalisées après une exposition sous mélange de gaz Propane : air pendant 14min).
- Codes pour les compositions : $\text{Ax-LM} = \text{La}_{2-x}\text{AxMo}_2\text{O}_9$ et $\text{LM-By} = \text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{ByO}_{9-\delta}$ [64].

En conclusion de ces études, l'utilisation des composés LAMOX en piles SOFC peut être envisagée dans ces conditions :

- Comme électrolyte : en pile double-chambre uniquement avec une couche intermédiaire

protectrice côté anode; en pile mono-chambre avec les matériaux d'électrode appropriés ;

- Comme matériau d'anode : en pile double-chambre sous forme réduite amorphe MIEC tolérante au soufre, ce qui permet d'utiliser du gaz de reformage contaminé en H_2S .

Les composés LAMOX peuvent également être utilisés dans le domaine de la catalyse, comme catalyseurs ou supports de catalyseurs d'oxydation.

3.3. Synthèse des composés LAMOX

De nombreuses méthodes de synthèse ont été mises en œuvre pour l'obtention des matériaux de la famille LAMOX. Les plus utilisées sont la synthèse par voie solide classique et les voies de synthèse par chimie douce.

3.3.1. Synthèse par voie solide

La principale méthode utilisée pour la préparation des composés de la famille LAMOX est la réaction à l'état solide à haute température. Les précurseurs, sous forme d'oxydes généralement, sont intimement mélangés dans un mortier en agate en présence de liquide volatil (acétone) pour assurer une bonne dispersion des grains et une bonne homogénéité de la poudre. La poudre obtenue peut être soit recuite telle quelle, soit mise sous forme de pastilles pressées de façon uniaxiale. Trois recuits successifs après broyages intermédiaires sont en général nécessaires pour que la réaction soit complète. Les températures de synthèse sont généralement de l'ordre de 900 à 1000°C, après un palier de 12 heures à 500°C pour éviter la sublimation de MoO_3 .

Une nitruration acide a parfois été utilisée, comme pour la préparation du composé $La_{1,9}Dy_{0,1}Mo_2O_9$ [68]. Dans le but d'augmenter la réactivité, le mélange est mis sous agitation magnétique à 150°C pour l'évaporation de l'acide nitrique. Le résidu est traité thermiquement à 500°C pendant 2h. La poudre obtenue subit plusieurs traitements thermiques 12h à 500°C par la suite 12h à 900°C et en fin 12h à 1000°C.

La synthèse de $La_2Mo_2O_9$ utilisant la méthode traditionnelle de réaction à l'état solide ne permet pas d'obtenir des céramiques denses à cause de la taille micrométrique des particules (plus de 10 μm) et des températures élevées de ce processus de synthèse [57,79]. L'aptitude au frittage en est diminuée et par conséquent il devient très difficile de densifier les échantillons. L'obtention d'échantillons denses de $La_2Mo_2O_9$ nécessite d'imprégner la céramique poreuse d'une solution contenant du lanthane et du molybdène avec frittage ultérieur (avec possibilités d'inhomogénéités ou ségrégations mineures aux joints de grains [54]), ou de réduire la taille des grains de la poudre par broyage planétaire dans l'éthanol avant frittage. Le broyage permet de réduire la taille des grains et donc de diminuer la température de frittage. Lorsque les billes de broyage sont en zircone, elles contaminent les échantillons en provoquant la formation d'une impureté de type $La_2Zr_2O_7$

[57]. Cette impureté est généralement située aux joints de grains après frittage et augmente considérablement la résistance de ces joints des grains [80-81]. Avec des billes en carbure de tungstène, un broyage haute énergie provoque la réduction du molybdène [82]. La contamination minimale est obtenue par broyage basse énergie avec des billes d'agate.

La microstructure joue un rôle important dans les propriétés de transport des matériaux. En fait, pour les matériaux céramiques la présence de porosités entre les grains a un effet négatif sur les propriétés conductrices. En outre, les matériaux céramiques constitués de grains de petite taille sont thermomécaniquement plus stables que les échantillons avec une taille de grains plus grande. Par conséquent, l'optimisation de la microstructure est un point essentiel si l'on veut obtenir de meilleures propriétés mécaniques et de transport, et elle peut être modifiée à l'aide de différentes méthodes de synthèse [83].

3.3.2. Synthèse par chimie douce

Afin d'améliorer la compacité des échantillons et d'augmenter leur conductivité totale, il convient de réduire la taille des grains sans broyage planétaire. Une méthode pour ce faire consiste à utiliser une méthode de type chimie douce pour élaborer des poudres nanoparticulaires.

Le terme "chimie douce" est apparu vers les années soixante-dix pour désigner les méthodes de synthèse des composés inorganiques à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Les synthèses par chimie douce semblent être la meilleure option pour obtenir des poudres nanocristallines de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. L'état nanométrique des poudres est bien connu pour favoriser une cinétique de densification rapide avec des températures de frittage inférieures [84]. Différentes techniques de synthèse par chimie douce ont été développées qui ont conduit à la formation de nano-poudres avec de meilleures propriétés chimiques et physiques que les micro-poudres obtenues par réaction à l'état solide classique [85].

Plusieurs travaux portant sur la synthèse de composés LAMOX par diverses voies de chimie douce ont été publiés.

3.3.2.1. Synthèse par la voie Pechini modifiée

La méthode Pechini modifiée est une des méthodes de synthèse en chimie douce adoptée pour élaborer les matériaux de LAMOX [58-59,85]. Ce procédé utilise l'aptitude de certains acides, dont l'acide citrique, à former des chélates avec les ions métalliques. Des solutions stables sont ainsi obtenues, chauffées en présence de polyol, comme l'éthylène glycol. Ces solutions conduisent à des gels par la polyesterification des chélates, ce phénomène liant les ions dans le mélange. Lors de l'élimination par chauffage du solvant en excès, aucune cristallisation ou ségrégation ne se produit. Une résine solide et transparente contenant les ions métalliques répartis de façon homogène se

forme. Finalement la calcination de la résine, permettant d'éliminer les constituants organiques, conduit à la composition désirée de la céramique.

Le protocole des préparations chimiques par la voie Pechini modifiée consiste à :

- Dissoudre les précurseurs $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ dans l'eau,
- Ajouter de l'acide citrique dans le but de complexer les métaux et d'avoir une solution homogène en ions métalliques,
- Ajouter de l'éthylène glycol pour améliorer la gélification de la solution (liaison par polymérisation entre éthylène glycol et l'acide citrique),
- Sécher la résultante (gel) à 60°C ,

La poudre fine obtenue est calcinée à 900°C pour éliminer toutes les matières carbonées (La température de calcination est choisie sur la base de l'analyse thermique)

Tealdi *et al.* [59] ont réussi à préparer $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{K}$ et Na) par la méthode Pechini modifiée à partir de la dissolution des nitrates précurseurs dans l'eau, en ajoutant d'abord l'acide citrique en ajustant le pH de la solution à 8, et ensuite l'éthylène glycol. Le mélange est mis sous agitation à 70°C . Le gel obtenu est traité thermiquement à 500°C pour enlever les entités organiques, puis traité à 900°C . Les auteurs montrent que $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ préparé par méthode Pechini modifiée présente la même conductivité totale (0.055 S.cm^{-1} à 700°C) que $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ préparé par voie conventionnelle à la même température de synthèse dans les deux cas (900°C) et à la même température de frittage (900°C pendant 24h). La compacité de l'échantillon synthétisé par la méthode Pechini puis fritté à 900°C est égale à 90%. Les auteurs ont aussi étudié l'influence de la température de frittage sur l'échantillon préparé par méthode Pechini. Ils ont montré que le frittage à 900°C ou à 1200°C n'a pas d'influence sur la conductivité totale, mais que pour l'échantillon fritté à 1200°C , il y avait absence de la résistance attribué aux joints des grains. Donc pour ce dernier, la conductivité mesurée est celle des grains.

R.Subasri *et al.* [58], ont réussi à synthétiser avec succès $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ et Ba^{2+}) par la méthode Pechini modifiée en utilisant $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ comme précurseurs, et l'eau comme solvant. Un ajout d'acide citrique a lieu pour la complexation des métaux, et d'éthylène glycol pour assurer la gélification à 60°C . Le gel obtenu est traité thermiquement à 900°C pour enlever la matière carbonée. La diffraction des rayons X montre la formation d'échantillons purs avec une taille de cristallites entre 5 et $15 \mu\text{m}$ et une densité égale à 90%.

3.3.2.2. Synthèse par lyophilisation

Le procédé de lyophilisation est une technique de synthèse de poudres fines et homogènes basée sur le phénomène de sublimation à température constante. Cette technique de synthèse consiste à

dissoudre dans une solution aqueuse les sels précurseurs d'un ou plusieurs cations en proportion nécessaire. Cette solution est pulvérisée par la suite dans l'azote liquide pour former des gouttelettes congelées. Ces gouttelettes congelées sont ensuite déshydratées par sublimation sous vide afin d'obtenir un précurseur amorphe. Le produit final est obtenu par calcination du précurseur amorphe. Cette technique présente plusieurs avantages tels que la grande homogénéité chimique des produits ainsi que la diminution de la température et de la durée de calcination.

Plusieurs travaux de recherche sur les LAMOX adoptant cette méthode de synthèse, ont été publiés [44-45,79,86]. D. Marrero-Lopez *et al.* [86] ont adopté cette technique de synthèse pour la synthèse de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Ils ont préparé des solutions d'oxyde de lanthane La_2O_3 et d'oxyde de molybdène MoO_3 dans l'acide nitrique dilué et l'ammoniaque, respectivement, qui sont par la suite mélangées avec une concentration $[\text{La}^{3+}] = [\text{Mo}^{6+}] = 0.1\text{M}$. La gélification a été faite par ajout de l'azote liquide sous agitation pour éviter l'agglomération des cristaux. Le solide obtenu a été mis dans le lyophilisateur sous pression de 1^{-10} Pa pendant 2 jours. L'analyse thermogravimétrique montre que la décomposition totale des entités organiques se produit à 400°C . La diffraction des rayons X à basse température montre qu'à cette température il y a formation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur polycristallin sous la forme α . L'étude de la morphologie par MEB montre que les particules sont sous forme des plaquettes minces, la surface de ces plaquettes étant formée par des particules nanométriques. L'étude du comportement thermique d'une pastille de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ montre que l'échantillon se fritte à une basse température (entre 650 et 725°C) par rapport aux températures de frittage des échantillons élaborés par voie solide ($>900^\circ\text{C}$). La densité relative de pastille frittée à 1000°C pendant 5 h est d'environ 96%, avec une taille moyenne des grains de $5\ \mu\text{m}$ (**Figure I.22**).

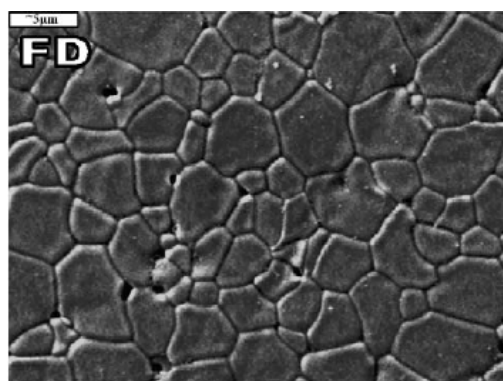


Figure I.22 : Images MEB de pastille frittée à 1000°C pour 5 h de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenus avec la méthode de lyophilisation [86].

Des séries de préparations de composés LAMOX, tels que $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$, ont été effectuées par la méthode de lyophilisation [39] en utilisant le protocole expérimental décrit dans le paragraphe précédent, avec ajout d'une solution d'oxyde de Neodyme

Nd_2O_3 dissout dans l'acide nitrique dilué pour la première série, et une solution d'oxyde de tungstène dissout dans l'ammoniaque dilué pour la seconde. Des composés LAMOX purs ont été obtenus après un traitement à des températures entre 400 et 500°C selon la composition. Pour $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, la transition de phase se produit à 560°C. La conductivité ionique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ mesurée à 700°C est égale à $0,08 \text{ S.cm}^{-1}$, elle est supérieure à la conductivité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ synthétisé par voie solide classique qui vaut $0,055 \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C [56]

D. Marrero-Lopez et al. [44] ont synthétisé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par cette méthode mais en ajoutant l'EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid) comme agent complexe. Le protocole expérimental consiste à préparer des solutions d'oxyde de lanthane La_2O_3 et d'oxyde de molybdène MoO_3 dans l'acide nitrique dilué et l'ammoniaque, respectivement. Une solution d'EDTA de concentration 0,3M est ajoutée avec un rapport EDTA/Métal = 0.5/1. Le pH de mélange est ajusté à 10 par l'ajout de l'ammoniaque. La diffraction des rayons X montre la formation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur après un traitement thermique de précurseur obtenu à 550°C. La largeur des pics de diffraction montre que le composé est nanostructuré (**Figure I.23**), la taille des cristallites calculée par la formule de Scherrer étant de l'ordre de 20 nm. A température ambiante, la poudre traitée à 950°C est mieux cristallisée sous forme basse température (α).

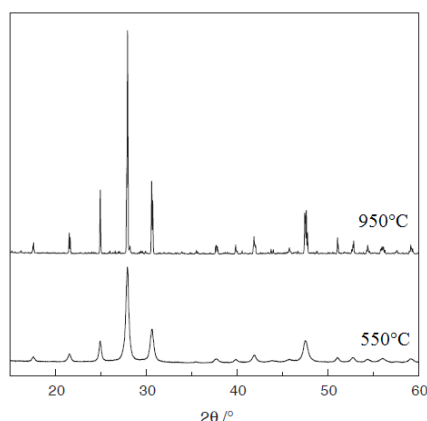
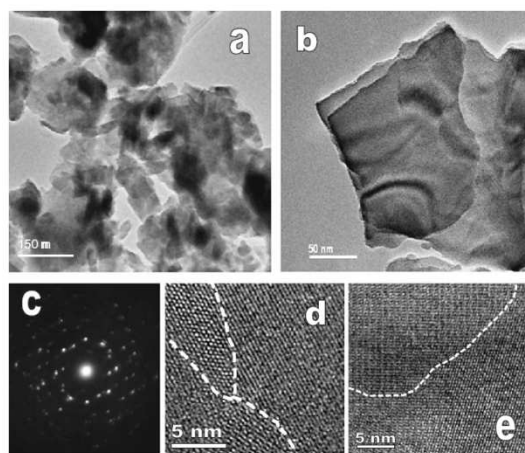


Figure I.23 : DRX à température ambiante de poudres de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ préparées par lyophilisation suivie de traitements thermiques à 550 et 950°C pendant 5 h [44].

La microscopie électronique à transmission MET montre que la poudre est sous forme de plaquettes nanométriques agglomérées (**Figure I.24 a et b**). Ces plaquettes sont polycristallines (**Figure I-24 c**) formées par des mono-domaines de taille 20 nm (**Figure I.24 d et e**).



- **Figure I.24 :** Image TEM d'une poudre de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ préparée par lyophilisation suivie de traitements thermiques à 550°C [43].

L'étude par dilatométrie montre la diminution de la température de frittage (700°C), ces poudres possèdent une excellente réactivité de frittage ce qui facilite la densification de la poudre à de faibles températures pour atteindre une densité égale à 97% à 950°C . Ils montrent que la taille de grain augmente en fonction de la température, $1,5\ \mu\text{m}$ à 950°C , $20\ \mu\text{m}$ à 1100°C . Ils montrent également que la conductivité ionique diminue à cause de l'augmentation de la résistance des joints de grains, cette résistance diminuant lorsqu'on augmente les températures de frittage à des valeurs supérieures à 925°C .

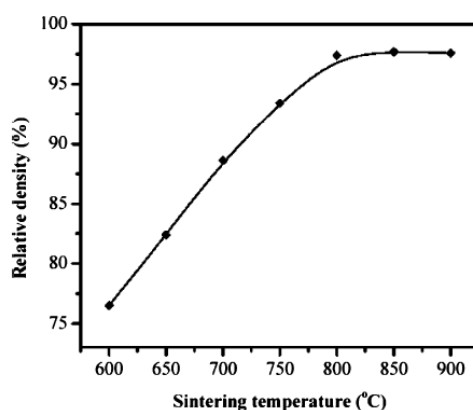
3.3.2.3. Synthèse par voie micro-onde

La synthèse par micro-ondes de matériaux est également devenue plus populaire ces dernières années, ce qui permet de synthétiser des poudres nanométriques sur une période de temps plus courte parce que l'énergie micro-ondes est absorbée directement par la majeure partie de l'objet chauffé.

Plusieurs travaux de recherche sur les composés LAMOX adoptant la voie de synthèse micro-onde ont été publiés [40,87]. T. Saradha *et al.* [87] ont obtenu $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en utilisant cette méthode. Le protocole expérimental consiste à dissoudre de nitrate de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, l'heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ et l'acide aspartique dans l'eau distillée. Le rôle de l'acide aspartique est d'assurer une bonne dispersion, les ions La^{3+} et Mo^{3+} étant par la suite emprisonnés de façon homogène dans une matrice polyaspartate, et de contrôler efficacement la taille des particules pour l'obtention de particules non agglomérées de taille nanométrique. Le pH de mélange est presque égal à 3. La quantité nécessaire d'acide aspartique était de 0,4 M. La solution homogène a été prise dans un récipient en verre et mise dans un four micro-onde pendant 10 min sous irradiation pour obtenir une mousse comme précurseur organo-métallique. La poudre

de type mousse a été mise dans le creuset en céramique puis exposée durant différents temps d'irradiation entre 15 et 60 min. La DRX montre que le temps d'irradiation optimal pour la formation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est de 45 min avec une taille de cristallites déterminée par MET d'environ 30 nm. La DSC confirme la présence d'une transition de phase à 565°C.

La densité relative des pastilles de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ frittées à 600-900°C pendant 5 h est présentée dans la **figure I.25**. La densité relative de cet échantillon augmente avec la température de frittage de 600 à 800°C et devient par la suite constante. La densité maximale est égale à 98%.



- **Figure I.25** : Densité relative des pastilles de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ traitées thermiquement entre 600 et 900°C pendant 5h [87].

Dans ce cas, il y a abaissement de la température de frittage par rapport à la température de frittage des synthèses par voie solide. Cet abaissement aussi bien que l'augmentation de la densité est due à la nature nanocristalline de poudre obtenue. L'étude par microscope électronique à balayage MEB de pastille frittée à 800°C pendant 5 h montre que la taille moyenne de grain varie entre 1 et 3 μm .

J. A. Collado *et al.* [41] ont réussi à synthétiser la série de $\text{La}_2\text{W}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_9$ par micro-onde en deux étapes. La première étape consiste à mélanger les oxydes La_2O_3 , MoO_3 et WO_3 , puis pastiller le mélange et l'incorporer dans du carbone graphitique ultra pur (0,1 g de graphite utilisé pour 1 g de l'échantillon) à petite taille de particules, à l'intérieur d'un creuset en silice. En seconde étape, le système est irradié par les micro-ondes dans un four à micro-ondes domestique à 2,45 GHz avec une puissance de 900W pendant 5 min.

3.3.2.4. Synthèse par la méthode citrate

Ce procédé permet de mettre en solution des éléments métalliques en utilisant des précurseurs sous forme oxydes, hydroxydes, carbonates ou nitrates. Un ajout d'acide citrique permet de complexer les ions métalliques par la formation de ligands avec l'acide, évitant ainsi la

précipitation. Ces ligands étant stables en milieu acide, il est nécessaire de neutraliser la solution par l'ajout d'une base telle que l'ammoniaque.

D. Marrero-Lopez *et al.* [86] ont adopté cette technique de synthèse pour élaborer $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Ils ont préparé des solutions d'oxyde de lanthane La_2O_3 et d'oxyde de molybdène MoO_3 , séparément dans l'acide nitrique dilué et l'ammoniac, respectivement. Ces solutions sont ensuite mélangées avec les rapports molaires d'ions métalliques de 1/1 (La/Mo). Une solution d'acide citrique dans un rapport ligand métal, $L/M = 0,3$ est ajoutée lentement à la solution mélange sous constante agitation. Le pH de la solution a été ajusté à 4 avec l'ajout de l'ammoniaque et chauffés sous agitation constante pendant une nuit à 70°C jusqu'à ce que la gélification soit achevée. Le gel est séché à 100°C pendant 12 h, puis calciné à nouveau à 300°C . La DRX montre la formation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur à partir d'un traitement thermique à 800°C pendant 3 heures.

S. Basu *et al.* [88] ont adopté la méthode citrate pour la synthèse de la série de LAMOX de formule chimique $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{9-\delta}$. la synthèse se fait en plusieurs étapes :

- les solutions aqueuses de nitrate de lanthane tétrahydraté $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, et d'ammonium heptamolybdate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été mélangées dans les proportions requises,
- à cette solution mixte, une quantité d'acide citrique monohydraté a été ajoutée pour maintenir un ratio citrate/nitrate de 0,3,
- le pentoxyde de niobium Nb_2O_5 est ajouté sous forme solide à la solution mixte de nitrates de métaux et d'acide citrique,
- la solution mixte est chauffée en continu jusqu'à ce qu'elle devienne visqueuse et se transforme en gel,
- Le gel lentement gonflé en mousse est finalement brûlé pour former des particules fines d'oxydes,
- La poudre ainsi obtenue est calcinée à 900°C .

La DRX montre la formation de LAMOX pur après un traitement thermique à 1100°C pour toutes les substitutions sauf pour la composition avec $x = 0,4$, pour laquelle la température de formation est égale à 1150°C . Avec cette méthode et après des frittages entre 1100 et 1150°C , selon la composition, les auteurs arrivent à des densités de pastilles supérieures à 96%.

3.3.2.5. Synthèse par Sol-Gel

Le mot sol-gel est composé de «sol » voulant dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide, les particules ayant typiquement un diamètre de 1 à 100 nm, et de « gel » signifiant un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou polymère. Cette technique consiste à obtenir des précurseurs organiques permettant après calcination d'obtenir des oxydes. Dans cette méthode on réalise le mélange au niveau atomique pour la formation d'un solide, les éléments métalliques du composé désiré étant

présents dans la stœchiométrie correcte. Plus de détails sur la méthode sol-gel seront présentés dans le chapitre 2.

Des nanoparticules de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ont été synthétisées par Z.G. Yi *et al.* [89] par procédé sol-gel en utilisant le nitrate de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, et l'heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme précurseurs. Chaque précurseur est dissout séparément dans l'eau ultra pure puis ils sont mélangés sous agitation. Le pH de la solution est fixé à 2 avec l'addition d'acide citrique, d'ammoniaque ou d'une solution d'acide nitrique. Le mélange est mis par la suite dans un bain marie à 80°C jusqu'à l'obtention d'un gel, qui est par la suite traité thermiquement à 300°C pendant 24h. La poudre obtenue est bien broyée puis mise sous forme de pastilles qui sont frittées à 570°C pendant 12h et à 650°C pendant 6h pour obtenir une densité de 80%. La DRX confirme la formation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur et la microscopie électronique à balayage montre que les particules sont distribuées de façon homogène avec une taille moyenne de 300nm. Les mesures de conductivité montrent que la conductivité de ces échantillons nanométriques est beaucoup plus faible que la conductivité du même matériau de taille micrométrique (0.02 S.cm^{-1} à 800°C pour l'échantillon synthétisé par sol gel). Cette faible conductivité est due à la fois à la faible densité (80%) ainsi qu'à l'augmentation de la quantité de joints de grains par rapport à un échantillon micrométrique, les joints de grains ayant une conductivité plus faible que les grains.

Wenxing Kuang *et al.* [90] ont synthétisé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par la voie sol gel modifiée en dissolvant les sels précurseurs $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ séparément dans l'eau puis en les mélangeant avec ajout d'acide citrique et rapport acide citrique/ions métalliques (AC/M) variable. Le rôle de l'acide citrique est de provoquer la complexation des ions métalliques en solution et la formation d'alcoxydes. Le pH de la solution est ajusté à 0,5, 1,5 et 2,5 par l'ajout d'ammoniaque et d'acide nitrique. La solution est maintenue à 60°C sous agitation pour former un gel qui est séché par la suite à 120°C pendant 24h. La microscopie électronique à transmission montre que la poudre est bien homogène avec une structure tridimensionnelle mais la DRX montre que c'est une poudre amorphe.

La DRX montre que la formation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ n'a lieu qu'avec AC/M = 0,3, 1 et 3 et que la température de cristallisation est 300°C pour AC/M = 0,3, 500°C pour AC/M = 1 et 600°C pour AC/M = 3. La surface spécifique BET des échantillons diminue avec l'augmentation de la température de cristallisation, par contre la valeur de pH n'a pas d'influence sur la température de cristallisation. Pour une valeur de pH égale 1,5 les auteurs ont obtenu la plus grande surface spécifique BET. L'analyse par MET de l'échantillon traité thermiquement à 500°C montre une morphologie avec taille moyenne de cristaux entre 40 et 80 nm.

3.3.2.6. Synthèse par pyrolyse de spray

La pyrolyse de spray est une technique de synthèse physique qui permet l'élaboration de couches minces ou de matériaux de taille nanométrique agglomérés et monodisperses. Le processus de pyrolyse de spray consiste en la pulvérisation ultrasonique d'une solution de précurseur métallique pour produire un aérosol qui va être par la suite pyrolysé pour une courte durée. Les poudres issues de la décomposition thermique de l'aérosol d'un précurseur organométallique liquide sont ultrafines monodisperses et présentant une grande stabilité thermique.

Récemment, E. Djurado *et al.* ont adopté cette méthode de synthèse pour l'élaboration de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [91-92]. Le protocole expérimental consiste à dissoudre séparément les oxydes de La_2O_3 et MoO_3 dans l'eau avec ajout de quelques gouttes de d'acide nitrique dans le but d'avoir le même pH dans les deux solutions. Les deux solutions sont par la suite mélangées sous agitation à 70°C. Dans le but de stabiliser le sol, quelques gouttes de peroxyde d'hydrogène sont ajoutées. La concentration totale en métaux [La + Mo] est égale à $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le sol obtenu est par la suite atomisé par ultrason sous une fréquence de 1,7 MHz et pulvérisé en 8 secondes par l'action d'un mélange de gaz O_2 et N_2 avec un débit de 6 L.min^{-1} dans un four tubulaire porté à une température de 400°C ou 600°C. Des poudres nanométriques polycristallines de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ont été obtenues avec succès à 400°C ou 600°C. Les images MET montrent la formation de particules sphériques de taille variant entre 60 nm et 5 μm pour la poudre traitée thermiquement à 400°C et entre 100 nm et 5 μm pour la poudre traitée thermiquement à 600°C. La taille des cristallites estimées par la formule de Scherrer est de l'ordre de 2 et 31 nm respectivement pour un traitement thermique à 400°C et 600°C, ce qui confirme l'aspect polycristalin des particules élaborées. La synthèse par pyrolyse de spray permet d'abaisser la température de frittage des pastilles d'environ 300°C par rapport au produit synthétisé par voie solide (900°C). Les caractères spécifiques au niveau de la morphologie, la microstructure et la taille des particules obtenues par cette méthode de synthèse ainsi que l'abaissement de la température de frittage ne permettent pas l'amélioration des propriétés conductrices de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par rapport aux échantillons obtenus par voie solide.

L. Baqué *et al.* [92] ont adopté cette méthode pour l'élaboration des composés de la famille LAMOX de formulation $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ ($x=0, 0.5, 1.0$, et 1.3) en utilisant le nitrate de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le molybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et le tungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ comme précurseurs et l'eau comme solvant, tout en ajoutant quelques gouttes de HNO_3 dans les solutions de molybdène et tungstène. Ils ont réussi à synthétiser des particules sphériques polycristallines de diamètres variant entre 430 et 530 nm avec une taille de cristallites entre 30 et 44 nm. Cette méthode de synthèse permet de diminuer la température de frittage sans amélioration significative de la conductivité par rapport à la synthèse par voie solide.

4. Conclusion et objectifs

L'utilisation des matériaux LAMOX en tant que matériaux d'électrolyte ou d'anode semble prometteuse de par leur conductivité ionique ou mixte ionique-électronique élevée. Ces matériaux présentent cependant certains inconvénients. Les principaux inconvénients sont leur instabilité sous atmosphères réductrices, ainsi que l'augmentation de volume de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ suite à la dilatation thermique liée à la transition de phase α/β pouvant être à l'origine d'une contrainte mécanique au niveau d'interfaces des électrodes. Dans le but d'étudier l'effet de taille sur la conductivité et la réductibilité des composés LAMOX, j'ai utilisé dans ce travail d'autres méthodes de synthèse par chimie douce de type voie sol-gel et procédé polyol, celles-ci présentant l'avantage d'une mise en œuvre peu coûteuse. Ces méthodes permettent de travailler à basse température et ont un avantage majeur : la facilité de mise en forme des matériaux sous forme de poudres de surface spécifique importante pour des applications catalytiques, et sous forme de revêtements denses ou poreux pour l'utilisation des composés LAMOX comme matériaux d'électrolyte ou d'électrode, éléments constitutifs de piles SOFC opérant à température intermédiaire (IT-SOFC).

La conception d'un matériau sous forme de couche mince présente un grand intérêt dans la perspective d'abaissement de la température de fonctionnement et permet de compenser les surtensions de la cellule SOFC en maintenant une densité de puissance satisfaisante.

La possibilité de réduire le molybdène dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ permet d'avoir différentes valences de cet élément donnant naissance à une conductivité de type n. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ réduit présente une conductivité mixte anionique électronique, et pourrait donc être utilisé en tant que matériau d'anode. Dans cette perspective nous étudierons l'effet de la méthode de synthèse, de la taille et de la surface spécifique des poudres sur la vitesse de réduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Références

- [1] P. Stevens et al, Techniques de l'ingénieur D 3 340, 2000.
- [2] Georges, S. Thèse de doctorat, Université du Maine, Le Mans, **2003**.
- [3] McIntosh, S.; Gorte, R. J. *Chemical Reviews* **2004**, 104, (10), 4845-4866.
- [4] Badwal, S. P. S.; Foger, K. *Ceramics International* **1996**, 22, (3), 257-265.
- [5] Minh, N. Q. *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, 76, (3), 563-588.
- [6] Singhal, S. C. *Solid State Ionics* **2002**, 152-153, 405-410.
- [7] C. Eyraud, J. Lenoir, M. Gèry, *Comptes Rendus de l'Académie des sciences, Paris*, **1961**, 252, 1599.
- [8] W. Van Gool, *Philips Research Reports*, **1965**, 20, 81-93.
- [9] Hibino, T.; Wang, S.; Kakimoto, S.; Sano, M. *Solid State Ionics* **2000**, 127, (1), 89-98.
- [10] Ménil, F.; Coillard, V.; Debéda, H.; Lucat, C. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2001**, 77, (1), 84-89.
- [11] Hibino, T.; Hashimoto, A.; Suzuki, M.; Yano, M.; Yoshida, S.-i.; Sano, M. *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, 149, (2), A195-A200.
- [12] Jacques-Bedard, X.; Napporn, T. W.; Roberge, R.; Meunier, M. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, 154, (3), B305-B309.
- [13] Stambouli, A. B.; Traversa, E. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2002**, 6, (5), 433-455.
- [14] Skinner, S. J.; Kilner, J. A. *Materials Today* **2003**, 6, (3), 30-37.
- [15] Wincewicz, K. C.; Cooper, J. S. *Journal of Power Sources* **2005**, 140, (2), 280-296.
- [16] Ivers-Tiffée, E.; Weber, A.; Herbstritt, D. *Journal of the European Ceramic Society* **2001**, 21, (10), 1805-1811.
- [17] Cassir, M.; Gourba, E. *Annales de Chimie Science des Matériaux* **2001**, 26, (4), 49-58.
- [18] Badwal, S. P. S. *Solid State Ionics* **2001**, 143, (1), 39-46.
- [19] Celerier, S. Université Paul Sabatier, Toulouse, **2005**.
- [20] Arikawa, H.; Nishiguchi, H.; Ishihara, T.; Takita, Y. *Solid State Ionics* **2000**, 136-137, (0), 31-37.
- [21] De Souza, S.; Visco, S. J.; De Jonghe, L. C. *Solid State Ionics* **1997**, 98, (1-2), 57-61.

- [22] Schoonman, J.; Dekker, J. P.; Broers, J. W.; Kiwiet, N. J. *Solid State Ionics* **1991**, 46, (3-4), 299-308.
- [23] Jud, E.; Huwiler, C. B.; Gauckler, L. J. *Journal of the American Ceramic Society* **2005**, 88, (11), 3013-3019.
- [24] Buerger, B. E.; Ochsner, M.; Vuillemin, S.; Gauckler, L. J. *Journal of Power Sources* **2007**, 171, (2), 310-320.
- [25] de Souza, S.; Visco, S. J.; De Jonghe, L. C. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, 144, (3), L35-L37.
- [26] Doshi, R.; Richards, V. L.; Carter, J. D.; Wang, X.; Krumpelt, M. *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, 146, (4), 1273-1278.
- [27] Steele, B. C. H.; Heinzl, A. *Nature* **2001**, 414, (6861), 345-352.
- [28] Benamira, M. Thèse de doctorat, Université Paris VI, Paris, 2008.
- [29] Knauth, P.; Tuller, H. L. *Solid State Ionics* **2000**, 136-137, 1215-1224.
- [30] Maier, J. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2003**, 217, (4), 415-436.
- [31] Kosacki, I.; Suzuki, T.; Anderson, H. U.; Colomban, P. *Solid State Ionics* **2002**, 149, (1-2), 99-105.
- [32] Beckel, D.; Bieberle-Hütter, A.; Harvey, A.; Infortuna, A.; Muecke, U. P.; Prestat, M.; Rupp, J. L. M.; Gauckler, L. J. *Journal of Power Sources* **2007**, 173, (1), 325-345.
- [33] Suzuki, T.; Kosacki, I.; Anderson, H. U. *Solid State Ionics* **2002**, 151, (1-4), 111-121.
- [34] Fournier, J. P.; Fournier, J.; Kohlmüller, R. *Bulletin de la Société chimique de France* **1970**, 4277-4283.
- [35] Rode, E. Ya.; Lysanova, G. V.; L. Z. Gokhman, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **7** [11] 2101-2103 (1971); *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*, **7** [11] 1875-1877 (1971)
- [36] Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Retoux, R.; Laligant, Y. *Nature* **2000**, 404, 856-858.
- [37] F. P. Alekseev, E. I. Get'man, G. G. Koshcheev, M. V. Mokhosoev, *Russian. Journal of Inorganic Chemistry*, **1969**, 14, 1558-1560.
- [38] Marrero-López, D.; Peña-Martínez, J.; Ruiz-Morales, J. C.; Pérez-Coll, D.; Martín-Sedeño, M. C.; Núñez, P. *Solid State Ionics* **2007**, 178, (23), 1366-1378.
- [39] Marrero-Lopez, D.; Canales-Vazquez, J.; Ruiz-Morales, J. C.; Irvine, J. T. S.; Nunez, P. *Electrochimica Acta* **2005**, 50, (22), 4385-4395.

- [40] Marrero-López, D.; Canales-Vázquez, J.; Zhou, W.; Irvine, J. T. S.; Núñez, P. *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, 179, (1), 278-288.
- [41] Collado, J. A.; Aranda, M. A. G.; Cabeza, A.; Olivera-Pastor, P.; Bruque, S. *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, 167, (1), 80-85.
- [42] Li, D.; Wang, X. P.; Fang, Q. F.; Wang, J. X.; Li, C.; Zhuang, Z. *Physica Status Solidi (a)* **2007**, 204, (7), 2270-2278.
- [43] Jin, T.-Y.; Madhava Rao, M. V.; Cheng, C.-L.; Tsai, D.-S.; Hung, M.-H. *Solid State Ionics* **2007**, 178, (5-6), 367-374.
- [44] Marrero-López, D.; Canales-Vázquez, J.; Ruiz-Morales, J. C.; Rodríguez, A.; Irvine, J. T. S.; Núñez, P. *Solid State Ionics* **2005**, 176, (23-24), 1807-1816.
- [45] Voronkova, V. I.; Kharitonova, E. P.; Krasilnikova, A. E.; Kononkova, N. N. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, 20, 195-210.
- [46] Goutenoire, F.; Isnard, O.; Retoux, R. *Chemistry of Materials* **2000**, 12, (9), 2575-2580.
- [47] Tealdi, C.; Malavasi, L.; Ritter, C.; Flor, G.; Costa, G. *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, 181, (3), 603-610
- [48] Georges, S.; Goutenoire, F.; Altorfer, F.; Sheptyakov, D.; Fauth, F.; Suard, E.; Lacorre, P. *Solid State Ionics* **2003**, 161, (3-4), 231-241.
- [49] Evans, I. R.; Howard, J. A. K.; Evans, J. S. O. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, (16), 4074-4077.
- [50] Lacorre, P. *Solid State Sciences* **2000**, 2, (8), 755-758.
- [51] G. Corbel *et al.*, à soumettre
- [52] Goutenoire, F.; Retoux, R.; Suard, E.; Lacorre, P. *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, 142, (1), 228-235.
- [53] Vega-Castillo, J. E.; Ravella, U. K.; Corbel, G.; Lacorre, P.; Caneiro, A. *Dalton Transactions* **2012**, 41, (24), 7266-7271.
- [54] Marozau, I. P.; Marrero-López, D.; Shaula, A. L.; Kharton, V. V.; Tsipis, E. V.; Núñez, P.; Frade, J. R. *Electrochimica Acta* **2004**, 49, (21), 3517-3524.
- [55] Lacorre, P.; Selmi, A.; Corbel, G.; Boulard, B. *Inorganic chemistry* **2006**, 45, (2), 627-635.
- [56] Goutenoire, F.; Isnard, O.; Suard, E.; Bohnke, O.; Laligant, Y.; Retoux, R.; Lacorre, P. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, 11, (1), 119-124.

- [57] S Georges, S.; Goutenoire, F.; Lacorre, P.; Steil, M. C. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, 25, (16), 3619-3627.
- [58] Subasri, R.; Matusch, D.; Näfe, H.; Aldinger, F. *Journal of the European Ceramic Society* **2004**, 24, (1), 129-137.
- [59] Tealdi, C.; Chiodelli, G.; Malavasi, L.; Flor, G. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14, (24), 3553-3557.
- [60] Marrero-López, D.; Núñez, P.; Abril, M.; Lavín, V.; Rodríguez-Mendoza, U. R.; Rodríguez, V. D. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, 345-346, 377-381.
- [61] Yang, J.; Gu, Z.; Wen, Z.; Yan, D. *Solid State Ionics* **2005**, 176, (5-6), 523-530.
- [62] Tsai, D.-S.; Hsieh, M.-J.; Tseng, J.-C.; Lee, H.-Y. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, 25, (4), 481-487.
- [63] Subramania, A.; Saradha, T.; Muzhumathi, S. *Journal of Power Sources* **2007**, 167, (2), 319-324.
- [64] J. Jacquens; D. Farrusseng; S. Georges; J. P. Viricelle; C. Gaudillere; G. Corbel; P. Lacorre, *Fuel Cells* **2010**, 10, (3), 433-439.
- [65] Vega-Castillo, J. E.; Ravella, U. K.; Corbel, G.; Lacorre, P.; Caneiro, A. *Dalton Transactions* **2014**, 43, (6), 2661-2669.
- [66] Georges, S.; Goutenoire, F.; Lalignant, Y.; Lacorre, P. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, 13, (9), 2317-2321.
- [67] Ravella, U. K. Thèse de doctorat, Université du Maine, Le Mans, **2012**.
- [68] Jacquens, J. Thèse de doctorat, Université du Maine, Le Mans, **2010**.
- [69] Le, M.-V.; Tsai, D.-S.; Yao, C.-C.; Lo, J.-C.; Vo, T. P. G. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, 582, 780-785.
- [70] Laffez, P.; Chen, X. Y.; Banerjee, G.; Pezeril, T.; Rossell, M. D.; Van Tendeloo, G.; Lacorre, P.; Liu, J. M.; Liu, Z. G. *Thin Solid Films* **2006**, 500, (1-2), 27-33.
- [71] Zhuang, Z.; Wang, X. P.; Li, D.; Zhang, T.; Fang, Q. F. *Journal of the American Ceramic Society* **2009**, 92, (4), 839-844.
- [72] Vega-Castillo, J.; Mogni, L.; Corbel, G.; Lacorre, P.; Caneiro, A. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, 35, (11), 5890-5894.
- [73] Goel, M.; Djurado, E.; Georges, S. *Solid State Ionics* **2011**, 204-205, 97-103.
- [74] X. C. Lu; J. H. Zhu, *Journal of the Electrochemical Society* **2008**, 155, (10), B1053-B1057.

- [75] Kim, Y.-C.; Ueda, W.; Moro-oka, Y. *Applied Catalysis* **1991**, 70, (1), 175-187.
- [76] Wu, J.-m.; Yang, H.-p.; Fan, Y.-n.; Xu, B.-l.; Chen, Y. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2007**, 35, (6), 684-690.
- [77] Huynh, Q.; Selmi, A.; Corbel, G.; Lacorre, P.; Millet, J. M. M. *Journal of Catalysis* **2009**, 266, (1), 64-70.
- [78] Selmi, A. Thèse de doctorat, Université du Maine, Le Mans, **2007**.
- [79] Marrero-López, D.; Ruiz-Morales, J. C.; Núñez, P.; Abrantes, J. C. C.; Frade, J. R. *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, 177, (7), 2378-2386.
- [80] Van Dijk, T.; Burggraaf, A. J. *physica status solidi (a)* **1981**, 63, (1), 229-240.
- [81] Boutz, M. M. R.; Chen, C. S.; Winnubst, L.; Burggraaf, A. J. *Journal of the American Ceramic Society* **1994**, 77, (10), 2632-2640.
- [82] Lacorre, P.; Retoux, R. *Journal of Solid State Chemistry* **1997**, 132, (2), 443-446.
- [83] Rao, C. N. R.; Gopalakrishnan, J. *Cambridge, UK: Cambridge University Press*. **1997**, 1.
- [84] Moulson, A. J.; Herbert, J. M., *Electroceramics: materials, properties, applications*. John Wiley & Sons: 2003.
- [85]. Rocha, R. A.; Muccillo, E. N. S. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, (22), 4268-4272.
- [86] Marrero-López, D.; Peña-Martínez, J.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P. *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, 422, (1-2), 249-257.
- [87] Saradha, T.; Muzhumathi, S.; Subramania, A. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2008**, 12, (2), 143-148.
- [88] Basu, S.; Devi, P. S.; Maiti, H. S. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, 152, (11), A2143-A2147.
- [89] Yi, Z. G.; Fang, Q. F.; Wang, X. P.; Zhang, G. G. *Solid State Ionics* **2003**, 160, (1-2), 117-124.
- [90] Kuang, W.; Fan, Y.; Yao, K.; Chen, Y. *Journal of Solid State Chemistry* **1998**, 140, (2), 354-360.
- [91] Georges, S, Rocha, R A, Djurado, E, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 3194-3202.
- [92] Baqué, L.; Vega-Castillo, J.; Georges, S.; Caneiro, A.; Djurado, E. *Ionics* **2013**, 19, (12), 1761-1774.

1. Introduction	49
2. Synthèse et mise en forme	49
2.1. Voie Sol -Gel	49
2.1.1. Définitions	49
2.1.2. Principe	50
2.1.3. Contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation	51
2.1.3.1. Influence du pH	51
2.1.3.2. Modification chimique des précurseurs	52
2.1.4. Contrôle de la porosité	52
2.2. Procédé polyol	53
2.2.1. Propriétés des polyols	53
2.2.1.1 Pouvoir solvant	54
2.2.1.2 Pouvoir complexant	54
2.2.1.3. Pouvoir réducteur	55
2.2.1.4. Pouvoir surfactant	56
2.2.1.5. Hydroxydes et hydroxyacétates par hydrolyse	57
2.2.2. Mécanismes de croissance : rôle des agents dispersants	58
2.2.3. Paramètres de synthèse	60
2.3. Méthodes de dépôt de couches minces	60
2.3.1. Dépôt par dip-coating ou trempage	60
2.3.2. Dépôt par spin-coating ou centrifugation	62
3. Techniques de caractérisations	63
3.1. Microscopie électronique en transmission (MET)	63
3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	63
3.3. Diffraction des rayons X	63
3.4. Spectrométrie infrarouge	64
3.5. Thermogravimétrie et analyse thermique différentielle couplée (TG-ATD)	64
3.6. Dilatométrie	64
3.7. Mesure de la surface spécifique (BET)	65
3.8. La spectroscopie d'impédance	65
3.8.1. Généralités	65
3.8.1.1. Qu'est-ce que la spectroscopie d'impédance ?	65
3.8.1.2. Conditions expérimentales de linéarité et stationnarité	66
3.8.1.3. Modèles électriques et détermination de la conductivité dc(σ_g) à partir de R	66
3.8.2. Appareils et conditions expérimentales	68
Références	69

Chapitre II : Techniques de synthèse et de caractérisation

1. Introduction

Ce chapitre résume les différentes méthodes de synthèse adoptées pour la préparation des nanoparticules de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par chimie douce et les techniques de caractérisation utilisées. La première partie expose les différentes méthodes de synthèse ainsi que les techniques de mise sous forme de couches minces des produits obtenus. La seconde partie détaille les techniques physico-chimiques employées pour caractériser les poudres obtenues : morphologie, comportement thermique, surface spécifique et propriétés conductrices.

2. Synthèse et mise en forme

2.1. Voie Sol -Gel

Les procédés sol-gel, dont le développement a fortement augmenté depuis les années 1970 a ouvert de réelles perspectives pour la synthèse des matériaux [1-4]. Cette voie permet la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux. Le principe de ces procédés de synthèse est basé sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée (autour de l'ambiante), qui conduisent à la formation de réseaux oxydes. Ces procédés sont très attractifs grâce à leurs nombreux avantages qui sont notamment leur facilité de mise en œuvre et leur capacité à produire aussi bien des poudres fines que des couches minces dont la cristallinité et la porosité peuvent être contrôlées. Le procédé sol-gel constitue de nos jours une des méthodes de synthèse par chimie douce les plus utilisées pour la préparation des oxydes de silicium notamment poreux, de titane et de fer par exemple.

2.1.1. Définitions

Un sol et un gel peuvent se définir de la façon suivante [4].

Un **sol** est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Les particules solides étant plus denses que les liquides, il est nécessaire, pour que les particules restent dispersées, que leur taille soit suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

Un **gel** est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers du milieu liquide d'une manière stable.

Un **précipité** est le résultat de la formation d'agglomérats séparés et denses, dans des conditions où ils ne peuvent pas être dispersés d'une manière stable au sein d'un liquide.

2.1.2. Principe

Deux voies sont distinguées en fonction du précurseur impliqué [4]:

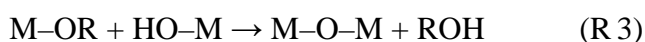
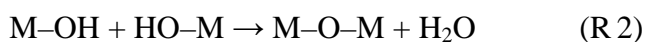
- la voie inorganique ou colloïdale ou dite aqueuse : les précurseurs sont des sels ioniques inorganiques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse.
- la voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques, de formule générale $M(OR)_n$, dans des solutions généralement organiques.

Quelle que soit la voie, colloïdale ou polymérique, le mécanisme se décompose en deux étapes :

- une réaction d'hydrolyse au cours de laquelle une molécule d'eau réagit avec le précurseur pour former un groupement réactif $M-OH$, en libérant une molécule d'alcool ROH dans le cas des alcoxydes selon la réaction (R 1). Elle est réalisée par une variation contrôlée du pH, par voie colloïdale, ou par un ajout contrôlé d'eau par voie polymérique [1].



- la condensation des groupements hydroxyles conduisant à l'élimination d'une molécule d'eau ou d'alcool (réactions (R 2) et (R 3)) [5-6].



Ces réactions d'hydrolyse et de condensation conduisent à la formation d'un sol, d'un gel constitué de chaînes $M-O-M$ (... $M-O-M-O-M$...) ou d'un précipité en fonction de leurs cinétiques.

Les gels formés ou les précipités, la plupart du temps amorphes, servent souvent d'intermédiaires réactionnels dont la calcination, après une étape préalable de séchage, conduit à la phase oxyde recherchée. L'étape de séchage est très importante. Ainsi, si le séchage des gels se fait de façon classique, à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure, des xérogels (poudres) sont obtenus. Les aérogels, qui conservent quasiment le volume du gel

initial, résultent de séchages dans des conditions hypercritiques, en autoclave sous pression élevée. Leur densité est très faible et ils possèdent des surfaces spécifiques très élevées.

Les sols permettent d'élaborer également des couches minces, dont les épaisseurs peuvent être comprises entre quelques dizaines de nanomètres et quelques micromètres suivant la méthode de dépôt utilisée. Elles peuvent présenter de grandes surfaces spécifiques et être éventuellement déposées sur des substrats de géométrie complexe. Les phases obtenues sont souvent amorphes ou faiblement cristallisées et un traitement thermique post-dépôt est souvent indispensable pour obtenir des phases cristallines et favoriser le frittage de la couche mince mais il entraîne une augmentation de la taille des particules.

La voie sol-gel, qui permet l'obtention de matériaux de grande pureté et homogénéité à compositions variées, autorise donc une mise en forme très diversifiée. À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux denses ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels, fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces.

Toutefois plusieurs paramètres influencent la nature des produits obtenus (sols, gels polymériques, gels colloïdaux ou précipités) via les vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation. Il est donc nécessaire de les contrôler afin d'obtenir le matériau voulu. Ces paramètres sont notamment la température, le pH, la nature du précurseur et sa concentration ainsi que la nature du solvant.

2.1.3. Contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation

2.1.3.1. Influence du pH

Dans le cas des alcoxydes de silicium, qui sont quasiment les seuls à être peu réactifs vis-à-vis de l'eau, il est nécessaire de catalyser les réactions d'hydrolyse ou de condensation. L'ajout d'un acide ou d'une base le permet. Dans le cas de la catalyse acide, l'hydrolyse est accélérée, ce qui conduit à des gels polymériques. Tandis que dans le cas de la catalyse basique, ce sont les réactions de condensation qui sont favorisées et des gels colloïdaux sont alors obtenus. Ainsi, dans le cas du TEOS (tétraéthylorthosilicate), M. Mougenot [7] a étudié l'influence du pH sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation et a montré que l'hydrolyse de la silice, selon qu'elle a lieu en milieu acide ou basique, donne des produits totalement différents. En milieu acide, une structure polymérique en chaîne qui conduit à des films denses est obtenue, tandis qu'en milieu basique des particules colloïdales se forment et sont susceptibles de donner des films poreux après dépôt.

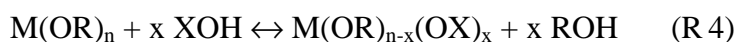
Un phénomène inverse est observé dans le cas de fortes concentrations en acide, les acides agissant alors comme inhibiteurs de la condensation [8]. La formation de précipités lors de l'ajout

d'eau peut ainsi être évitée dans le cas d'alcoxydes réactifs vis-à-vis de l'eau, comme avec les alcoxydes de titane.

Notons que le pH a également un effet sur la stabilité des sols. En effet, la charge à la surface des oxydes dépend principalement du pH. Au point de charge nulle (PCN), les particules ne sont pas chargées électriquement. Il n'y a alors plus de forces répulsives entre les particules et celles-ci s'agrègent, ce qui conduit à la formation de précipités. Pour que le sol soit stable il faut donc s'éloigner du PCN par ajout d'ions H^+ (ou H_3O^+) ou OH^- [4].

2.1.3.2. Modification chimique des précurseurs

La réactivité d'un alcoxyde vis-à-vis de l'eau peut également être diminuée en le faisant réagir avec un modificateur selon la réaction (R 4). Les modificateurs doivent donc être des composés hydroxylés XOH tels que les alcools, les glycols, les acides carboxyliques, les hydroxy-acides et les β -dicétones [8].



Un abaissement de la réactivité est observé lorsque les liaisons formées sont plus fortes et donc moins hydrolysables et/ou lorsqu'il y a augmentation de la coordination de M dans le cas des ligands bidentates.

Dans le cas d'alcoxydes très réactifs ou onéreux, le recours à un acétate ou à un acétylacétonate par exemple peut être directement envisagé.

2.1.4. Contrôle de la porosité

L'un des principaux avantages de la voie sol gel est qu'elle permet de contrôler la porosité des matériaux obtenus grâce à l'utilisation de tensioactifs.

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, composées d'une partie polaire hydrophile et d'une partie apolaire hydrophobe. (**Figure II.1**).

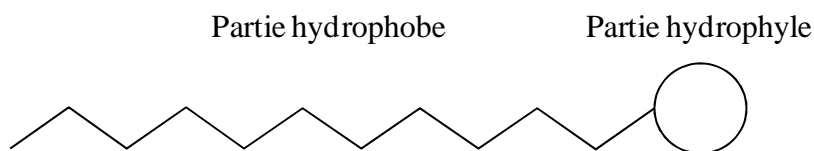


Figure II.1 : Schéma d'un tensioactif.

Afin de limiter le contact entre le solvant et la partie du tensioactif d'affinité différente, les molécules de tensioactif vont s'organiser en volume selon différentes géométries, en fonction de la concentration en tensioactif et de la température. A partir de la concentration micellaire critique (cmc), les molécules de tensioactif forment des agrégats appelés micelles. Ces micelles s'auto-organisent selon des structures de type cristal liquide (ou mésophase). Des phases lamellaires, hexagonales ou cubiques peuvent se former [9].

Les propriétés d'auto-organisation des tensioactifs sont mises à profit dans la voie sol gel pour créer une porosité uniforme et contrôlée pour de nombreuses applications notamment en tant que membranes poreuses ou dans le domaine de la catalyse. L'organisation des micelles au sein d'un film ou d'un gel crée un effet d'empreinte qui permet, après élimination de la phase organique par traitement thermique, d'obtenir un matériau poreux (**Figure II.2**). La taille des pores dépend notamment de la longueur de la chaîne carbonée du tensioactif [10-11]. En plus de leur structure organisée, ces matériaux présentent une surface spécifique élevée de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

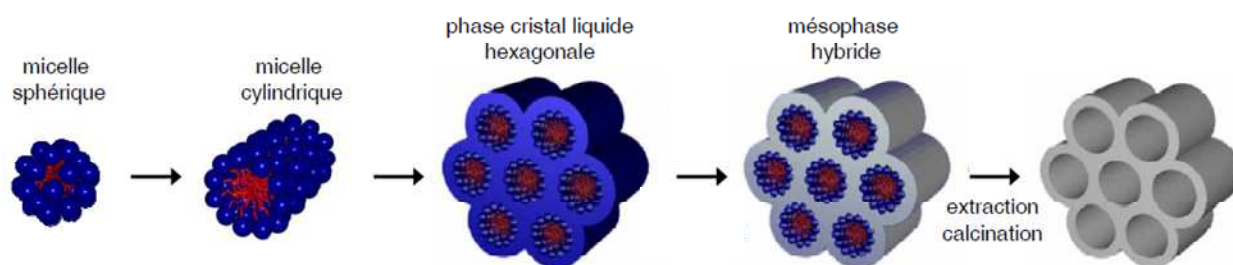


Figure II.2 : Elaboration de matériaux poreux par le procédé sol gel [11].

2.2. Procédé polyol

2.2.1. Propriétés des polyols

Le terme polyol regroupe tous les polyalcools en général et les α -diols en particulier. Il s'étend aussi aux étherglycols. Ce sont d'ailleurs ces deux dernières catégories d'alcool qui sont le plus souvent utilisées dans le procédé polyol. La **figure II.3** représente les formules développées de quelques uns de ces polyols.

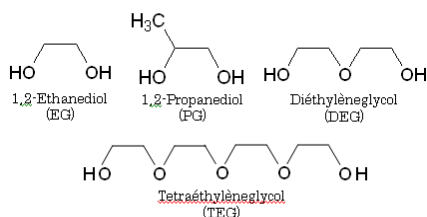


Figure II.3 : Formules réduites de quelques polyols usuels.

2.2.1.1 Pouvoir solvatant

Les polyols sont dans la plupart des cas des solvants polaires, capables, en raison de leur permittivité diélectrique (ϵ_r) assez élevée (**Tableau II.1**), de dissoudre la plupart des sels ioniques de métaux. De plus, leur température d'ébullition assez élevée comparée à celle de l'eau permet de mener les réactions de synthèse sous la pression atmosphérique dans un large domaine de température.

Tableau II.1 : Caractéristiques de quelques polyols comparées à celles de l'eau et de l'éthanol.

Nom	Formule chimique	Θ^{eb} (°C)	ϵ_r (pF/m)	μ (D)	Densité
Eau	H ₂ O	100	78,5	1,85	1,00
Ethanol	C ₂ H ₆ O	78,3	24,35	1,66	0,79
Ethylène glycol	C ₂ H ₆ O ₂	189	38	2,28	1,11
1,3-Propanediol	C ₃ H ₈ O ₂	198	32	---	1,052
1,2-Propanediol	C ₃ H ₈ O ₂	214	32	---	1,03
Diéthylèneglycol	C ₄ H ₁₀ O ₃	245	32	2,31	1,12
Tétraéthylèneglycol	C ₈ H ₁₈ O ₅	325	20	1,65	1,04

2.2.1.2 Pouvoir complexant

D'une manière générale, les polyols agissent aussi comme ligands avec la plupart des cations métalliques. Toutefois, l'effet chélatant résultant de la position en α de deux fonctions alcool, favorise la formation de complexes métalliques stables avec les polyols. Ces composés sont généralement solubles mais dans certains cas il est possible d'obtenir des composés cristallisés. Ainsi, des alcoolates $M(OR)_n$ où ROH est un alcool simple, mis en solution dans un polyol, échangent facilement leur groupement OR pour donner des glycolates ou des alcoxy-glycolates [12] selon le schéma réactionnel suivant (**Figure II.4**) :

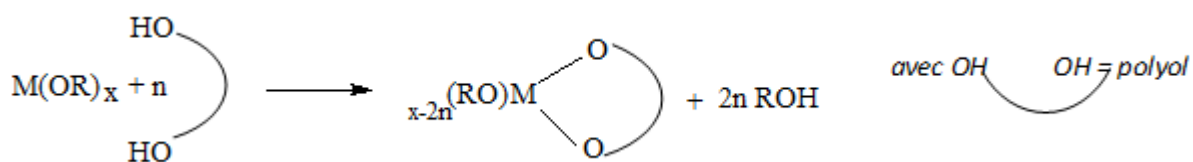


Figure II.4 : Substitution de deux groupes alcoolates simples par un groupe glycolate chélatant.

Des complexes de formule $M(EG)X_2$ où $M = Zn, Ni, \dots$ et $X = Br, Cl$, dans lesquels l'éthylèneglycol (EG) agit comme ligand monodente ou bidente ont été élaborés [13-14]. De véritables glycolates, principalement des glycérolates de cobalt, nickel, zinc ou fer ont aussi été synthétisés [15]. Dans tous les cas le polyol et/ou sa base conjuguée appartiennent à la sphère de coordination du cation métallique.

Au cours de la précipitation des composés inorganiques tels que les oxydes, qui s'obtiennent à des températures relativement élevées, les complexes $M(EG)X_2$ constituent des intermédiaires qui se forment in situ pendant l'étape de nucléation. Ensuite, l'étape de croissance est plus ou moins contrôlée par la décomposition de cet intermédiaire qui agit comme un réservoir de cations. La cinétique de la décomposition ainsi que son rendement et par conséquent la taille des particules formées dépendent de la température du milieu réactionnel, qui est principalement fixée par la nature du solvant, et de la quantité d'eau ajoutée.

2.2.1.3. Pouvoir réducteur

Le pouvoir réducteur des polyols est une propriété bien exploitée pour l'élaboration de particules de taille contrôlée de certains métaux et des polymétaux à partir des sels correspondants. La réduction du cation métallique a lieu via la solution et non pas à l'état solide et passe par l'oxydation du polyol [16-17]. Il est à noter que les produits d'oxydation du polyol diffèrent en fonction du pouvoir oxydant des cations mis en jeu. Deux mécanismes d'oxydation du polyol sont observés :

- ✓ L'oxydation ménagée, principalement observée lorsque le sel métallique est facilement réductible (Ag^+ , Au^{3+} , Pd^{2+} ...). Elle a lieu à des températures relativement basses [18-19].
- ✓ L'oxydation poussée, principalement observée pour les sels métalliques moins facilement réductibles tels que ceux de cobalt, pour lesquels il est nécessaire de travailler à des températures plus élevées. De cette manière, la déshydratation du polyol est favorisée et le mécanisme principal de réduction, dans le cas de l'EG tout au moins, met en jeu le couplage de l'acétaldéhyde (produit par la déshydratation intramoléculaire de l'EG) en diacétyl [16] tel qu'illustré dans le schéma de la **figure II.5**.

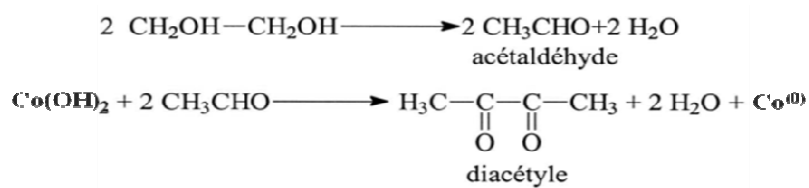


Figure II.5 : Mécanisme de réduction des sels de cobalt dans l'EG.

Ajoutons que pour orienter uniquement la réaction de réduction il est nécessaire que le milieu réactionnel soit exempt d'eau sinon d'autres réactions compétitives, telle que l'hydrolyse, pourraient se produire.

2.2.1.4. Pouvoir surfactant

Le surfactant est un agent protecteur des particules en cours de formation car il se greffe à leur surface pour éviter une éventuelle oxydation par l'oxygène de l'air ou de l'eau, et/ou leur agglomération. Ceci permet d'obtenir des particules non agglomérées et de taille contrôlée en faisant varier en particulier le rapport quantité de surfactant/quantité de précurseur. Sans ajout d'agents dispersants spécifiques, les molécules de polyol peuvent jouer ce rôle. En effet, une étude par analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse d'une part et par spectrométrie infrarouge résolue en température d'autre part, menée sur des particules d'oxydes mixtes $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ préparées par hydrolyse forcée dans le diéthylèneglycol, a confirmé que ces espèces étaient bien absorbées, même chimisorbées, à la surface des particules [20]. L'adsorption de ces espèces peut réellement gêner l'agglomération des particules primaires en suspension dans le milieu réactionnel par répulsion stérique (cas de molécules de polyol à large diamètre de van der Waals). Ainsi, il a été possible de produire sélectivement des particules de CoFe_2O_4 monocristallines de 5 nm de diamètre plutôt que des particules polycristallines de taille submicronique, juste en utilisant le diéthylèneglycol, molécule à haut poids moléculaire, comme solvant plutôt que l'éthylèneglycol [21] (**Figure II.6**).

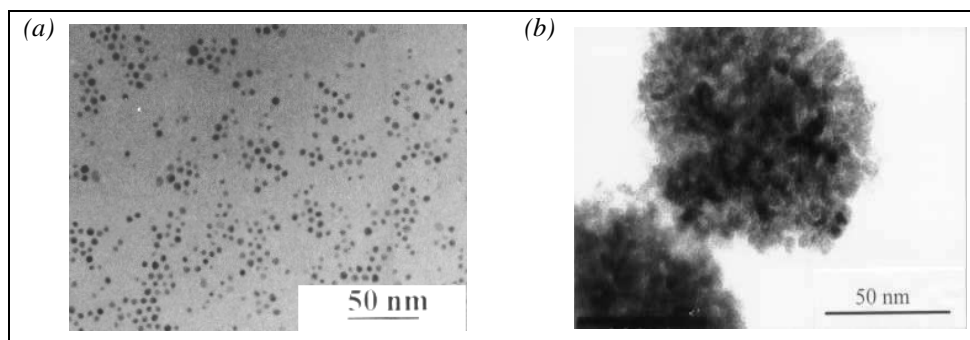


Figure II.6 : Clichés de microscopie électronique en transmission de particules de CoFe_2O_4 préparées dans le diéthylèneglycol (a) et l'éthylèneglycol (b) [21].

2.2.1.5. Hydroxydes et hydroxyacétates par hydrolyse

Les réactions d'hydrolyse et de condensation conduisant à la formation d'oxydes dans les polyols sont possibles. Ceci dépend fortement du taux d'hydrolyse noté h [22], défini comme le rapport de la quantité d'eau sur la quantité de cation métallique présent dans le milieu ($h = n(\text{H}_2\text{O})/n_{\text{M}^{m+}}$), et de la nature du précurseur [23]. Toutefois la présence d'eau est obligatoire pour que les réactions d'hydrolyse puissent avoir lieu. Les principaux précurseurs utilisés sont des sels d'acétates métalliques. Le caractère basique des ions acétates étant bien plus prononcé que celui des ions chlorures, par exemple, ils confèrent à l'eau un caractère nucléophile fort. Dès lors, l'hydrolyse et la condensation inorganique sont rendues possibles, aboutissant à la formation, si les conditions de température le permettent, d'hydroxydes ou d'oxydes. Le mécanisme réactionnel peut être divisé en deux étapes, dans la première, des liaisons hydrogène s'établissent entre l'eau (groupe entrant) et le ligand acétate, ensuite le proton est fixé par le groupement COO^- de l'ion acétate. Une fois cette étape réalisée, le départ de l'acide acétique, substitué par un OH^- , est rendu possible (**Figure II.7**).

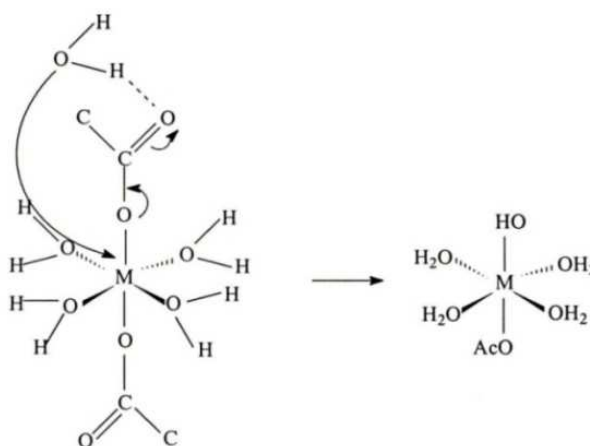


Figure II.7 : Schéma de substitution nucléophile de l'acétate par l'eau en milieu polyol.

Les polyols étant des solvants peu dissociants comparés à l'eau, en dissolvant ces sels dans ces milieux, il est raisonnable de penser que les ions acétates restent coordonnés aux cations. Cependant les études montrent que dans le cas de certains cations métalliques (cobalt par exemple) et pour des taux d'hydrolyse faibles, les ions glycolates peuvent partiellement substituer les ions acétates dans la sphère de coordination des cations [22]. Cela peut s'expliquer par un échange acido-basique entre les ions acétates et le polyol (**Figure II.8**). Dans ce cas, l'anion acétate, n'étant plus présent dans la sphère de coordination du cation, le schéma de la **figure II.7** ne peut plus décrire la réaction d'hydrolyse. L'attaque nucléophile de la liaison M-OH (où le groupe OH appartient à une molécule d'eau ou de polyol) reste possible grâce au caractère basique de l'anion acétate qui est suffisamment fort pour déprotoner le polyol.

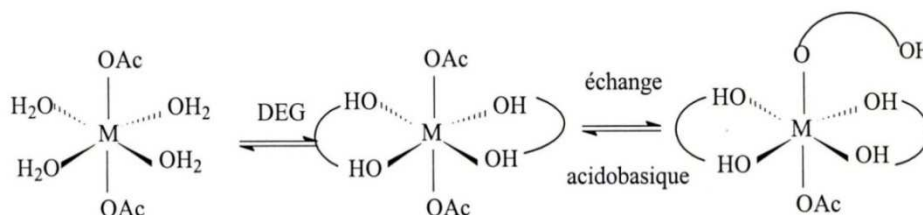


Figure II.8 : Schéma de substitution nucléophile de l'acétate par le glycolate dans le glycol.

La base la plus forte du milieu devient alors la base conjuguée du polyol, laquelle pourra soit réagir avec l'eau pour produire des ions OH^- (très bon nucléophile) ou hydrolyser la liaison M-OH. Mais si le pouvoir basique de l'anion est trop faible pour déprotoner le polyol, les liaisons existant dans le complexe monomère ne seront pas hydrolysées et la précipitation n'aura pas lieu. Il est à noter que la charge formelle des cations fait que l'hydrolyse n'est pas spontanée à température ambiante [1]. Donc, il est nécessaire d'élever la température du système pour réaliser l'hydrolyse des complexes. L'hydrolyse, forcée, se trouve ainsi favorisée par la dissociation de l'eau, notamment en ion OH^- qui est un très bon ligand nucléophile.

D'après les études antérieures, en règle générale, un taux d'hydrolyse élevé conduit à la formation d'alkoxydes [24] et d'hydroxyacétates ($\text{M}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{0.5}n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{OH})_{2-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x.n\text{H}_2\text{O}$) ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \dots$) [24] tandis qu'un taux d'hydrolyse moyen ($h < 25$) conduit à la formation des oxydes (NiO , CoO , Al_2O_3 , CoFe_2O_4 , $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{CoFe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_4, \dots$) [25- .

2.2.2. Mécanismes de croissance : rôle des agents dispersants

La production de particules solides par précipitation en phase liquide peut mettre en jeu deux mécanismes différents de croissance autour des germes formés. Le premier mécanisme est régi par la diffusion et l'addition successive d'entités monomères en solution vers les germes,

conduisant à la formation de particules primaires, généralement monocristallines, de taille nanométrique. Le second mécanisme est régi par l'agrégation de ces particules primaires conduisant à la formation de particules secondaires, polycristallines, de taille submicronique voire micronique. Le plus souvent, sans intervention extérieure (application d'un champ magnétique, ajout de molécules de tensioactifs, ...) les particules obtenues sont de forme sphérique.

L'orientation du mécanisme de croissance des particules vers l'une ou l'autre voie, et par conséquent l'état d'agrégation des particules dites primaires à la fin de la synthèse, va dépendre de la présence de molécules ou ions, organiques ou minéraux, adsorbés à leur surface. Les molécules de polyol et les ions acétates jouent le rôle du surfactant puisqu'ils peuvent être adsorbés à la surface des particules formées. L'adsorption de ces espèces peut bloquer l'agglomération de ces particules dans le milieu réactionnel soit par répulsion stérique (cas de molécules de polyol à large diamètre de van der Waals) soit par répulsion électrostatique (cas des ions acétates). Un excès d'ions acétate introduits dans le milieu réactionnel a permis aussi de préparer des particules monocristallines ultrafines de ruthenium. Les charges portées par les ions acétates de surface empêchent justement l'agrégation des particules primaires favorisant le mécanisme de croissance par diffusion [29]. Dans certains cas, l'ajout d'agent dispersant de type polymère ou surfactant peut s'avérer nécessaire pour éviter l'agrégation des particules. Ainsi pour revenir sur l'exemple des nanoparticules de ruthénium, le polymère polyvinylpyrrolidone (PVP) a été ajouté pour défavoriser le mécanisme dit d'agglomération [30].

Hong-Ling Liu *et al.* [31] ont utilisé le PVP comme tensioactif pour la synthèse de Fe_3O_4 par hydrolyse forcée en milieux polyol. L'ajout de PVP permet d'obtenir des nanoparticules dispersées et bien cristallisées avec une taille comprise entre 4 et 5 nm. Le PVP peut être utilisé comme surfactant pour la synthèse des alliages métalliques nanométriques de Ni/Pd en milieu polyol. Fanrong Ai *et al.* [32] montrent par infrarouge que le PVP enrobe les nanoparticules et donc empêche leur oxydation et agglomération pour avoir à la fin des nanoparticules bien dispersées de Ni/Pd avec une taille qui varie entre 20 et 30 nm. Ils montrent aussi que le PVP permet de stabiliser les nanoparticules même après 6 mois de stockage à température ambiante en raison de l'effet de l'encombrement stérique de ces polymères de PVP adsorbés à la surface.

Masahara Tsuji *et al.* [33] ont utilisé le C_nTAB ($n = 10-16$) comme agent surfactant pour la synthèse de nanoparticules d'or par la méthode polyol assistée par micro-onde. Ils montrent que, quelque soit la longueur de la chaîne de carbone, les nanoparticules sont sphériques, monodisperses avec des tailles moyenne de 50, 80 et 60 nm pour n égal à 10, 12 et 14 respectivement. La taille de ces particules est inférieure à celle des particules synthétisées sans ajout de CTAB (320nm). Cependant, avec la chaîne la plus longue, les nanoparticules d'or sont toujours monodisperses mais

avec différentes morphologies (sphérique, triangulaire ou sous forme de plaquettes) et des tailles supérieures (entre 80 et 130nm).

2.2.3. Paramètres de synthèse

La synthèse par hydrolyse forcée en milieu polyol offre la possibilité de préparer plusieurs types de matériaux (oxydes, métaux, ...) avec une taille et une morphologie contrôlées grâce aux paramètres de synthèse suivants :

- le taux d'hydrolyse h ($h = n_{H_2O}/n_{totalM}^{m+}$),
- la nature du solvant,
- le pH de la solution,
- la concentration des précurseurs,
- la température de chauffage,
- la durée de chauffage,
- l'ajout des surfactants.

2.3. Méthodes de dépôt de couches minces

2.3.1. Dépôt par dip-coating ou trempage

Cette technique consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions hygrométriques, de température et de pression atmosphériques contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme (**Figure II.9**).

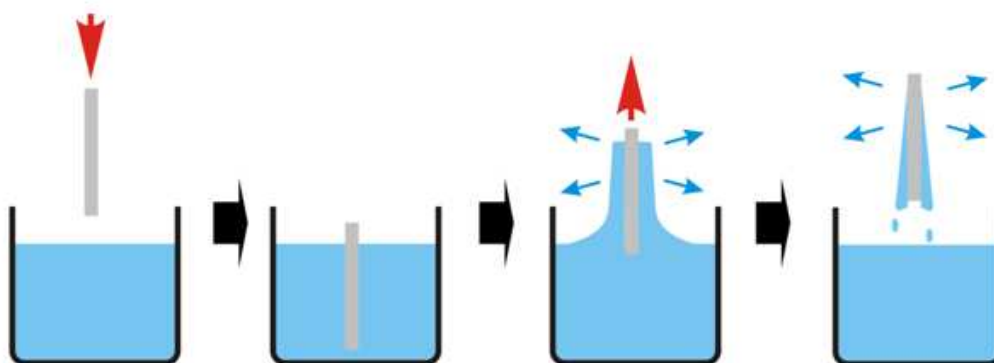


Figure II.9 : Différentes étapes du dip-coating : trempage du substrat dans la solution, retrait avec mouillage et formation d'un film à la surface du substrat et enfin gélification du film par évaporation du solvant.

La vitesse v de retrait du substrat définit l'épaisseur du film déposé. Les épaisseurs atteintes sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Il est souvent nécessaire de reproduire les cycles d'opérations de trempage et retrait un certain nombre de fois pour la fabrication de films épais. Si la vitesse de retrait est choisie de sorte que le système se place dans un régime d'écoulement de type Newtonien, l'épaisseur e du dépôt peut être calculée par l'équation de Landau-Levich [34] :

$$e = 0.94 \frac{(\eta v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \sqrt{\rho g}} \quad (\text{Equ II.1})$$

avec η la viscosité du milieu, v la vitesse de tirage, γ_{LV} la pression de vapeur saturante, ρ la densité du film et g la constante de gravité.

Ainsi, en optimisant la vitesse de tirage et la viscosité de la solution, il devient possible d'ajuster l'épaisseur du dépôt avec une grande précision de 20 nm à 5 μ m (dans ce cas il faut répéter les opérations de trempage et de retrait un nombre considérable de fois).

Si, au lieu d'utiliser une solution de précurseurs, le dépôt est réalisé à partir d'un sol, le contrôle de l'atmosphère (taux d'humidité, pression atmosphérique, température ambiante,...) au voisinage direct de l'installation de dip-coating est primordial. Cette atmosphère va affecter l'évaporation du solvant qui conduit à un gel ou une agrégation et donc à la formation d'un film transparent au vu de la taille nanométrique des particules [35], comme schématisé **Figure II.10**. On parle de pré-densification, ou de gélification.

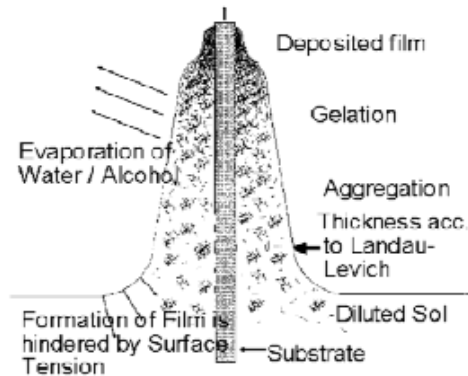


Figure II.10 : Mécanisme de gélification lors de l'évaporation du solvant.

En général, un sol est stabilisé par les charges de surface des particules qui le constituent. Selon la théorie de Stern [36], le processus de gélification peut s'expliquer par le fait que les particules chargées s'approchent jusqu'à des distances inférieures à la distance critique de répulsion. La répulsion se transforme alors en attraction conduisant à une gélification rapide. Le gel obtenu est alors densifié grâce à un cycle thermique bien défini postérieur au dépôt. La température de chauffage dépend de la nature chimique du système et de sa composition. Cette température reste

néanmoins bien inférieure aux températures de densification à l'état massif du fait de l'état finement divisé de la matière.

2.3.2. Dépôt par spin-coating ou centrifugation

Cette méthode consiste à déposer puis étaler sur un substrat, par centrifugation grâce à une tournette, une solution ou un sol en excès (**Figure II.11**). Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm² pour des épaisseurs de quelques centaines de nanomètres à environ 10 μm.

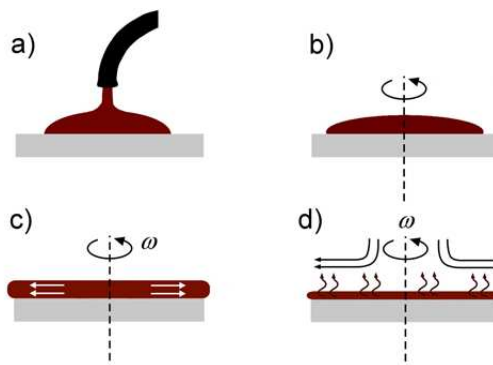


Figure II.11 : Présentation des quatre étapes du procédé de spin-coating d'après Bornside *et al.* [37]: le dépôt (a), le début de la rotation (b), le maintien à vitesse constante (c) et l'évaporation (d).

La qualité du film dépend des paramètres rhéologiques du liquide déposé et de l'atmosphère environnante à travers le nombre de Reynolds, caractéristique de l'écoulement des fluides. Si la vitesse de rotation est dans un domaine de valeur tel que la friction atmosphérique conduit à un nombre de Reynolds grand (turbulences), la qualité optique du film est dégradée.

Il est aussi clairement établi qu'en contrôlant les paramètres de rotation, notamment la vitesse ω et l'accélération ω' , il est possible de contrôler l'épaisseur du film déposé et sa rugosité.

En régime Newtonien, l'épaisseur du film peut être calculée à partir de la vitesse de rotation, la viscosité du liquide et la vitesse d'évaporation du solvant à partir de l'équation semi-empirique suivante [38] :

$$e = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_{A_0}}\right) \left(\frac{3\eta m}{2\rho_{A_0}\omega^2}\right)^{1/3} \quad (\text{Equ II.2})$$

où ρ_A représente la masse de solvant volatil par unité de volume pour une épaisseur e de film et ρ_{A_0} sa valeur initiale ($e = 0$), η la viscosité du milieu, et m la vitesse d'évaporation du solvant. Ce

dernier paramètre est généralement déterminé de façon empirique. L'équation précédente se simplifie alors comme suit :

$$e = A\omega^{-B} \quad \textbf{(Equ II.3)}$$

A et B sont des constantes opératoires, qui peuvent être déterminées pour un système donné à partir d'un solvant donné.

3. Techniques de caractérisations

3.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

Le microscope utilisé pour la caractérisation des nanoparticules de LAMOX est un microscope JEOL 2010 FEG équipé d'un porte-objet « double tilt » ($\pm 42^\circ$) avec une tension d'accélération de 200 kV. Un piège anticontamination à l'azote liquide permet d'améliorer le vide autour de l'échantillon (vide secondaire).

Une petite quantité de poudre est mise en suspension dans de l'éthanol absolu, puis soumise aux ultrasons pendant 10 min, afin de faciliter la dispersion des grains. Une goutte de la suspension est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Cette membrane favorise l'évacuation de charges et limite la dégradation éventuelle des composés.

3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les mesures ont été réalisées au laboratoire CRISMAT UMR CNRS 6508 ENSICAEN, à Caen. L'appareil utilisé est un microscope Carl Zeiss Supra 55 (Oberkochen, Germany).

3.3. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été collectés sur un diffractomètre θ/θ Bragg–Brentano «Philips® X'pert MPD PRO» équipé d'un détecteur « X'celerator » (multicanaux permettant d'augmenter considérablement la vitesse des enregistrements comparativement aux diffractomètres classiques). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés en géométrie Bragg-Brentano et en mode θ - θ avec échantillon fixe. La source des rayons X est constituée d'une anticathode au cuivre dont les longueurs d'onde correspondent à $K\alpha_1/K\alpha_2 = 1,54056/1,54433 \text{ \AA}$. Les enregistrements sont effectués dans la gamme angulaire 10 - 60° (2θ) avec un pas de comptage de $0,016^\circ$ (2θ).

Pour mener à bien une identification de phases, le diagramme obtenu est exploité par un ensemble de logiciels (comme EVA de Bruker et X'PertHighScore Plus de Philips Panalytical) qui permettent en particulier d'effectuer une analyse qualitative.

A partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction, il est possible d'estimer la taille moyenne des cristallites en appliquant la formule de Scherrer [43]:

$$L_{DRX} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{Equ II.4})$$

Où :

K : est le facteur de forme, il dépend de la morphologie des particules qui constituent la poudre

λ : la longueur d'onde de la radiation utilisée ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$)

$B = B_{obs.} - B_{inst.}$: La largeur à mi-hauteur d'un pic observé diminuée de la largeur instrumentale ($B_{inst.}$). La valeur de $B_{inst.}$ est déterminée à partir d'un échantillon massif standard parfaitement cristallisé de LaB_6 .

3.4. Spectrométrie infrarouge

Pour les échantillons que nous avons préparés, les spectres d'absorption IR ont été obtenus dans le domaine $4000-400\text{cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Bruker Alpha équipé d'un module d'échantillonnage ATR.

3.5. Thermogravimétrie et analyse thermique différentielle couplée (TG-ATD)

L'appareil utilisé pour les mesures est de type Q600 SDT TA. Il comporte une microbalance à compensation électromagnétique, un four pouvant atteindre une température de 1500°C et un module de contrôle du débit d'air. L'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est utilisée comme référence. Les expériences ont été réalisées de l'ambiante à 950°C dans des creusets en platine et sous un débit d'air sec de 100mL/min , avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$. Les masses des échantillons étaient comprises entre 20 et 40 mg.

3.6. Dilatométrie

Des mesures dilatométriques sont réalisées sur des pastilles pour déterminer les conditions de frittage nécessaires à l'obtention de pastilles compactes. L'appareil permet d'enregistrer, en continu, la variation relative $\Delta l/l_0$ (%) de l'épaisseur l d'une pastille (d'épaisseur initiale l_0) au cours d'un chauffage puis d'un refroidissement progressifs.

L'appareil utilisé est un SETARAM TMA Setsys Evolution 16 de construction verticale équipé d'un porte-échantillon et d'un palpeur cylindrique à extrémité plate en alumine. La pastille est placée dans le dilatomètre entre le porte-échantillon et le palpeur, le contact étant assuré par l'application d'une charge faible de 15 g. Des plaques de platine et d'alumine sont intercalées entre

le palpeur et l'échantillon pour isoler le palpeur. Initialement, la température est celle de la pièce et le palpeur est à sa position zéro. Lorsque la température augmente, la pastille se dilate, puis se contracte lors du frittage, entraînant alors un mouvement du palpeur vers le haut ou vers le bas. Ce mouvement est alors détecté par une bobine. Des mesures ont été réalisées sur des pastilles issues des poudres préparées à partir des synthèses par les voies polyol et sol-gel.

3.7. Mesure de la surface spécifique (BET)

En 1938, Stephen Brunauer, Emmett et Teller ont publié un article explicitant la théorie BET pour la première fois [44]. Le nom de méthode « BET » provient des initiales de leurs noms.

L'appareil utilisé est un micromeritics Tristar II apparatus. L'étape préalable de désorption de la poudre est effectuée à 100°C sous vide pendant 4h. Cinq points sont utilisés par l'appareil pour estimer la surface spécifique.

3.8. La spectroscopie d'impédance

3.8.1. Généralités

3.8.1.1. Qu'est-ce que la spectroscopie d'impédance ?

La spectroscopie d'impédance analyse la réponse d'un système à une perturbation électrique en fonction de sa fréquence. Ainsi, c'est une technique qui permet d'évaluer à la fois des propriétés intrinsèques des matériaux, telles que la dépendance en fréquence et en température de la conductivité, mais aussi de rendre compte du comportement des interfaces entre les grains et les joints de grains de nos échantillons.

La détermination de ces propriétés, en particulier de la conductivité des grains (σ_g), passe par la mesure de l'impédance d'un système constitué de l'échantillon à étudier (la propriété intrinsèque étant indépendante de la forme de l'échantillon, que celui-ci soit massif, ou sous forme de couches minces ou épaisses). Cette impédance, dans les conditions où le système est linéaire et stationnaire, n'est autre que la fonction de transfert de ce système.

La fonction de transfert d'un système, qui est une caractéristique propre à celui-ci, est déterminée en appliquant une perturbation électrique $u(t) = U \sin(\omega t)$ (en général une tension sinusoïdale de pulsation ω et d'amplitude U) et en enregistrant la réponse du système $i(t)$. Cette réponse, après la période transitoire passée, est un courant électrique de même pulsation ω , d'amplitude I et déphasé d'un angle Φ par rapport au signal d'entrée.

3.8.1.2. Conditions expérimentales de linéarité et stationnarité

Pour que la réponse du système étudié soit une impédance, il est nécessaire que le système soit linéaire et stationnaire. Ces deux conditions doivent être absolument vérifiées avant toute mesure.

a) Linéarité

Un système est linéaire si la réponse du courant $I(t)$ à une perturbation de potentiel $U(t)$ est déterminée par une équation différentielle linéaire :

$$b_0 \frac{d^m I}{dt^m} + b_1 \frac{d^{m-1} I}{dt^{m-1}} + \dots + b_m I = a_0 \frac{d^n U}{dt^n} + a_1 \frac{d^{n-1} U}{dt^{n-1}} + \dots + a_n U \quad (\text{Equ II.5})$$

Si la perturbation $U(t)$ est sinusoïdale : $U(t) = U_m \times \sin(\omega t)$, alors la réponse $I(t)$ du système linéaire est aussi sinusoïdale : $I(t) = I_m \times \sin(\omega t + \Phi)$ présentant une amplitude et une phase différente de la perturbation. Dans le domaine des fréquences, la réponse du système est donnée par le rapport $Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)}$. Expérimentalement, pour vérifier que le système est linéaire, on applique des tensions de différentes amplitudes. L'obtention de spectres identiques (même impédance Z) montre que le système étudié est linéaire. Il faut noter que cette condition de linéarité n'est vérifiée en électrochimie que si le signal d'entrée est de faible amplitude.

b) Stationnarité

Une élévation de température produit généralement une diminution de l'impédance du système électrochimique. Il faut attendre un temps t pour que le système soit stationnaire. Ce temps t varie avec le matériau conducteur. Pour cette raison, avant de déterminer la conductivité totale d'un système électrochimique, il faut toujours déterminer ce temps t . Expérimentalement, on mesure l'impédance du système en fonction du temps pour une augmentation définie de température. A partir des résultats obtenus, il est possible de déterminer l'ordre de grandeur de t .

Dans notre cas, on constate que le système est linéaire entre 25 mV et 200 mV. Dans le cas d'une montée de 25 °C de la température, le système devient stationnaire après 15 min environ. A partir de ces résultats, on choisit une tension alternative de 175 mV et un temps d'attente de 25 min pour une montée de 25 °C en température.

3.8.1.3. Modèles électriques et détermination de la conductivité dc(σ_g) à partir de R

Lors de l'enregistrement des spectres d'impédance, les données sont représentées dans le diagramme de Nyquist ($-Z''(\omega) = Z'(\omega)$) et dans le diagramme de Bode ($|Z(\omega)| = f(\omega)$ et $\phi = f(\omega)$).

Or la fonction de transfert H , donc également l'impédance Z , de l'échantillon étudié, peuvent être modélisées par un circuit électrique équivalent.

Afin de déterminer l'expression de Z et d'accéder à la résistance R du matériau, nous avons construit des circuits équivalents (à l'aide du programme Zview 3.0a [45]) ayant une réalité physique puisqu'ils représentent des phénomènes physiques susceptibles de se produire au sein du matériau. Cette approche est la plus largement utilisée dans le cas de l'étude du mouvement ionique dans les matériaux conducteurs.

Dans les cas les plus simples, l'échantillon est modélisé par l'association en parallèle de sa résistance intrinsèque R et d'un condensateur de capacité C (**Figure II.12**). A partir de ce circuit, l'expression de l'impédance caractéristique de l'échantillon en fonction de ω peut être déterminée. Ce modèle correspond à l'équation d'un cercle de centre $\frac{R}{2}$ de rayon $\frac{R}{2}$. Le maximum d'amplitude Z est obtenu à la résonance ($\omega = \omega_0 = 2\pi f_0 = \frac{1}{RC}$ ou ω_0 est la pulsation caractéristique de la relaxation).

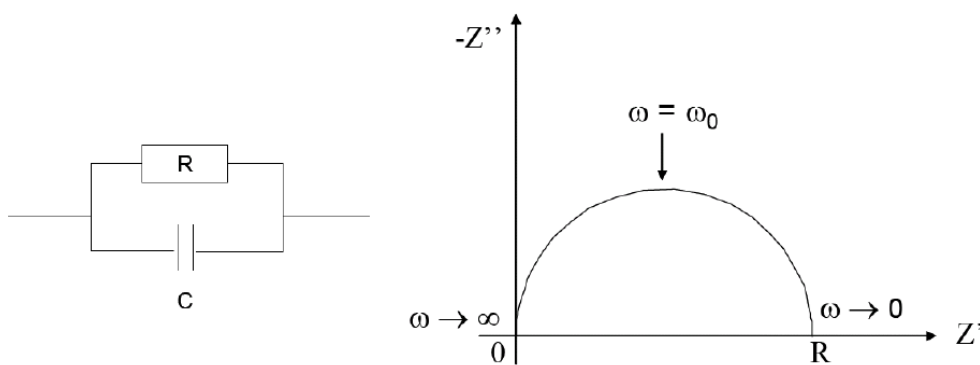


Figure II.12 : Schéma électrique équivalent d'un circuit RC en parallèle et diagramme d'impédance complexe correspondant. Le circuit est soumis à une tension alternative de pulsation ω .

La modélisation précédente correspond à un échantillon massif et parfaitement homogène, comme un monocristal avec un contact parfait avec les électrodes. Dans le cas d'échantillons polycristallins, deux ou trois arcs de cercle au moins peuvent être observés :

- ◇ Le premier arc de cercle, à hautes fréquences, est représentatif d'une relaxation due au mouvement des ions dans les grains. Cette relaxation est caractérisée par une résistance du matériau au mouvement ionique et à une capacité liée à la polarisation diélectrique des grains. La résistance, ou résistance intra granulaire R_g , associée au facteur de forme de l'échantillon, permet de calculer la conductivité. Pour un oxyde, la capacité est généralement de 10^{-11} - 10^{-12} F.

- ◇ Le deuxième arc de cercle, à fréquences intermédiaires, représente la relaxation due au mouvement des ions dans les joints de grains. Cette relaxation est caractérisée par une résistance des joints de grains au mouvement ionique et une capacité liée à la polarisation diélectrique dans les joints de grains. La résistance des joints de grains ou résistance intergranulaire est R_{jg} . Dans ce cas, la polarisation des joints de grains donne naissance à une capacité beaucoup plus élevée de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-8} F du fait de la faible épaisseur des joints de grains comparée à celle des grains.
- ◇ Le troisième arc de cercle, à plus basses fréquences, est représentatif des phénomènes d'électrodes. Ce phénomène est soit une polarisation de la double couche si l'électrode est totalement bloquante aux ions, soit une réaction de transfert de charge si l'électrode n'est pas bloquante et si une réaction électrochimique a lieu, soit une diffusion s'opposant à la migration si les ions diffusent au sein de l'électrode. Les capacités mises en jeu dans ces derniers cas sont plutôt de l'ordre de 10^{-6} F.

Les valeurs des capacités indiquées ne sont que des ordres de grandeur et peuvent varier dans le cas de nanoparticules ou de joints de grains très importants.

La conductivité est déterminée à partir de la résistance R_g mesurée du matériau et du facteur de forme f de la pastille suivant la relation :

$$\sigma = \frac{1}{R_g} \frac{l}{S} = \frac{f}{R_g} \quad (\text{Equ II.6})$$

où S représente la surface d'une face de la pastille céramique et l l'épaisseur de la pastille.

3.8.2. Appareils et conditions expérimentales

Les diagrammes d'impédance ont été obtenus avec un analyseur de réponse en fréquence Solartron 1260 associé à une interface diélectrique 1296. Afin d'assurer un bon contact électrique, un dépôt de platine est réalisé par pulvérisation cathodique sur chaque face de la pastille. Un appareil Sputter Coater POLARON SC7620 (6 min, 15 mA) permet de déposer le platine sur la surface des pastilles. Les mesures de l'épaisseur l et du diamètre d des pastilles sont effectuées à l'aide d'un Digimatic Caliper MITUTOYO 100-123U(CD15B).

Les mesures ont été effectuées sous air sec dans la gamme de fréquence de 10^7 à 1 Hz. Deux électrodes en platine sont utilisées comme électrodes bloquantes aux ions. La cellule est placée dans un four Carbolite MTF 12/38/250 pour les mesures en température.

Références

- [1] Jolivet, J-P., De la solution à l'oxyde condensation des cations en solution aqueuse-Chimie de surface des oxydes; Interéditions / CNRS éditions (Paris) **1994**.
- [2] Corriu, R.; Trong Anh, N., *Nano-Objects. In Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials, John Wiley Sons, 2009*; 17-25.
- [3] Rouxel, J.; Tournoux, M. *Solid State Ionics* **1996**, 84, (3-4), 141-149.
- [4] Pierre, A.C., Introduction aux procédés sol-gel, Forceram- Editions SEPTIMA : Paris, **1992**.
- [5] Sanchez, C.; Livage, J. *New journal of chemistry* (1987) **1990**, 14, (6-7), 513-521.
- [6] Livage, J.; Sanchez, C.; Henry, M.; Doeuff, S. *Solid State Ionics* **1989**, 32/33, 633-638.
- [7] Mougenot M., Réalisation par un procédé d'impression jet d'encre de réseaux de microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisée, Thèse de doctorat, Université de Limoges, **2007**.
- [8] Livage, J.; Sanchez, C.; Babonneau, F., Molecular precursor routes to inorganic solids *dans Chemistry of advanced matériaux : an overview*, Edité par Wiley-VCH, New York, **1998**.
- [9] Clerc, M. *Journal de Physique II* **1996**, 6, (7), 961-968.
- [10] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, 359, (6397), 710-712.
- [11] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, (27), 10834-10843.
- [12] Taibi, M. Sels d'Hydroxydes Lamellaires de nickel et de nickel-cobalt : Elaboration, caractérisation structurale et comportement magnétique, Thèse de doctorat, Université Denis Diderot Paris 7, **2003**.
- [13] Nylander, L. R.; Pavkovic, S. F. *Inorganic Chemistry* **1970**, 9, (8), 1959-1960.
- [14] Knetsch, D.; L. Groeneveld, W. *Inorganica Chimica Acta* **1973**, 7, (0), 81-87.
- [15]. Radoslovich, E. W.; Raupach, M.; Slade, P. G.; Taylor, R. M. *Australian Journal of Chemistry* **1970**, 23, 1963-1967.
- [16] Blin, B.; Fievet, F.; Beaupere, D.; Figlarz, M. *New Journal of Chemistry*, **1989**, 13, 67-72.
- [17] Fievet, F.; Lagier, J. P.; Blin, B.; Beaudoin, B.; Figlarz, M. *Solid State Ionics* **1989**, 32-33, Part 1, (0), 198-205.
- [18] Ducamp-Sanguesa, C.; Herrera-Urbina, R.; Figlarz, M. *Journal of Solid State Chemistry* **1992**, 100, (2), 272-280.
- [19] Silvert, P. Y.; Tekaia-Elhsissen, K. *Solid State Ionics* **1995**, 82, (1-2), 53-60.
- [20] Boubekri, R.; Beji, Z.; Elkabous, K.; Herbst, F.; Viau, G.; Ammar, S.; Fievet, F.; von Bardeleben, H. J.; Mauger, A. *Chemistry of Materials* **2009**, 21, (5), 843-855.

- [21] M. Artus. Synthèse en milieu polyol et caractérisation de nanoparticules de ferrite de cobalt à forte anisotropie magnétique. Thèse de doctorat de l'Université Paris Diderot (Paris), **2008**.
- [22] Poul, L.; Ammar, S.; Jouini, N.; Fievet, F.; Villain, F. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, 26, (1-3), 261-265.
- [23] Poul, L.; Jouini, N.; Fiévet, F. *Chemistry of Materials* **2000**, 12, (10), 3123-3132.
- [24] Chakroune, N.; Viau, G.; Ammar, S.; Jouini, N.; Gredin, P.; Vaulay, M. J.; Fievet, F. *New Journal of Chemistry* **2005**, 29, (2), 355-361.
- [25] Feldmann, C.; Jungk, H.-O. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40, (2), 359-362.
- [26] Ammar, S.; Helfen, A.; Jouini, N.; Fievet, F.; Rosenman, I.; Villain, F.; Molinie, P.; Danot, M. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, 11, (1), 186-192.
- [27] Beji, Z.; Ben Chaabane, T.; Smiri, L. S.; Ammar, S.; Fiévet, F.; Jouini, N.; Grenèche, J. M. *physica status solidi (a)* **2006**, 203, (3), 504-512.
- [28] Ben Tahar, L.; Smiri, L. S.; Artus, M.; Joudrier, A.-L.; Herbst, F.; Vaulay, M. J.; Ammar, S.; Fiévet, F. *Materials Research Bulletin* **2007**, 42, 1888-1896.
- [29] Chakroune, N.; Viau, G.; Ammar, S.; Poul, L.; Veautier, D.; Chehimi, M. M.; Mangeney, C.; Villain, F.; Fiévet, F. *Langmuir* **2005**, 21, (15), 6788-6796.
- [30] Harpeness, R.; Peng, Z.; Liu, X.; Pol, V. G.; Koltypin, Y.; Gedanken, A. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 287, (2), 678-684.
- [31] Liu, H.-L.; Ko, S. P.; Wu, J.-H.; Jung, M.-H.; Min, J. H.; Lee, J. H.; An, B. H.; Kim, Y. K. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2007**, 310, (2), 815-817.
- [32] Ai, F.; Yao, A.; Huang, W.; Wang, D.; Zhang, X. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 42, (5), 1281-1286.
- [33] Tsuji, M.; Matsumoto, K.; Tsuji, T.; Kawazumi, H. *Materials Letters* **2005**, 59, (29-30), 3856-3860.
- [34] Landau, L. D.; Levich, B. G.; *Acta physicochimica U.R.S.S* **1942**, 17, 42-54.
- [35] C. J. Brinker, A. J. Hurd, K. J. Ward in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, eds. J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich, Wiley, New York, **1988**, 223-240.
- [36] Stern, O.; Zur, Z. *Elektrochem*, **1924**, 30, 508-16.
- [37] Bornside, D. E.; Macosko, C. W.; Scriven, L. E. *Journal of Applied Physics* **1989**, 66, (11), 5185-5193.
- [38] Meyerhofer, D. *Journal of Applied Physics* **1978**, 49, (7), 3993-3997.
- [39] Knoll, M.; Ruska, E. *Zeitschrift für Physik* **1932**, 78, (5-6), 318-339.
- [40] Knoll, M., *Zeitschrift für Physik* **1935**, 16, 467-475.
- [41] Ardenne, M. Das Elektronen-Rastermikroskop, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1938**, 108(9-10), 553-572.

- [42] H. Paqueton, J. Ruste, *Édition Techniques de l'Ingénieur*, 10 mars **2006**, référence P865.
- [43] Scherrer, P. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen, *Nachr. Ges., Wiss. Göttingen*, 2, **1918**.
- [44] Brunauer. S. P, Emmett. H, Teller. E, *Journal of the American Chemical Society*, **1938**, 60, 309-19.
- [45] D. Johnson Zview Software, 3.0a; Scribner Associates, Inc: **2005**

Chapitre III : Synthèse par voie sol gel

1. Introduction	75
2. Synthèse du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par voie sol-gel	75
2.1. Synthèses en utilisant le molybdate d'ammonium comme précurseur	76
2.1.1. Protocole de synthèse	76
2.1.2. Effet des paramètres de synthèse	77
2.2. Synthèses en utilisant le chlorure de molybdène comme précurseur	80
2.2.1. Protocole de synthèse	80
2.2.2. Effet des paramètres de synthèse	81
2.2.2.1. Effet du séchage	82
2.2.2.2. Effet du vieillissement	82
2.2.2.3. Effet du taux d'ammoniaque	83
2.3. Conclusion	85
3. Ajout d'un tensioactif	85
3.1. Ajout de DDAB	86
3.1.1. Protocole de synthèse	86
3.1.2. Effet du vieillissement	87
3.1.3. Effets du séchage	88
3.1.4. Effet de l'atmosphère du traitement thermique	89
3.1.5. Conclusion	90
3.2. Ajout de F127	90
3.2.1. Protocole de synthèse	91
3.2.2. Effet du vieillissement	91
3.2.3. Effet du séchage et du traitement thermique	93
3.2.4. Effet du pourcentage de F127	94
3.2.5. Conclusion	94
4. Conclusion du chapitre	94
Références	95

Chapitre III : Synthèse par voie sol gel

1. Introduction

La synthèse par voie sol gel, décrite pour la première fois en 1845 pour l'élaboration de gel de silice [1], a connu un fort développement depuis les années soixante dix. En effet, elle permet la fabrication de nombreux matériaux (matériaux hybrides, organo-minéraux, oxydes..) avec un contrôle de la pureté, de la cristallinité et de la porosité important.

Le principe du procédé sol-gel, repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante. Plusieurs paramètres expérimentaux permettent de contrôler la nature des matériaux obtenus. Les principaux paramètres sont les suivants:

- la nature des précurseurs,
- l'ajout de modificateurs, dont les acides,
- le vieillissement du sol,
- le mode de séchage,
- le traitement thermique,
- l'ajout de tensioactifs.

Dans cette partie du travail, nous exposerons les conditions expérimentales que nous avons mises au point afin d'obtenir des sols stables permettant d'envisager la réalisation ultérieure de revêtements. Différents paramètres ont été testés dans le but d'obtenir un sol qui conduit, après séchage et recuit, à un produit final pur.

Il faut noter que des nanoparticules de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ avaient déjà été préparées par des méthodes que les auteurs avaient intitulées sol gel mais celle-ci relevaient en réalité de la voie citrate [2-3].

2. Synthèse du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par voie sol-gel

Les apports en lanthane et molybdène ont été réalisés en utilisant l'acétate de lanthane et le molybdate d'ammonium ou le chlorure de molybdène.

Toutes les opérations de pesée des réactifs ont été effectuées en boîte à gants sous atmosphère sèche (azote) afin de préserver les composés comme le molybdate d'ammonium, qui est hygroscopique, ou le chlorure de molybdène qui est très réactif vis-à-vis de l'eau.

2.1. Synthèses en utilisant le molybdate d'ammonium comme précurseur

2.1.1. Protocole de synthèse

Toutes les synthèses par voie sol-gel pour lesquelles nous avons utilisé le molybdate d'ammonium ont été effectuées selon le mode opératoire présenté **Figure III.1**.

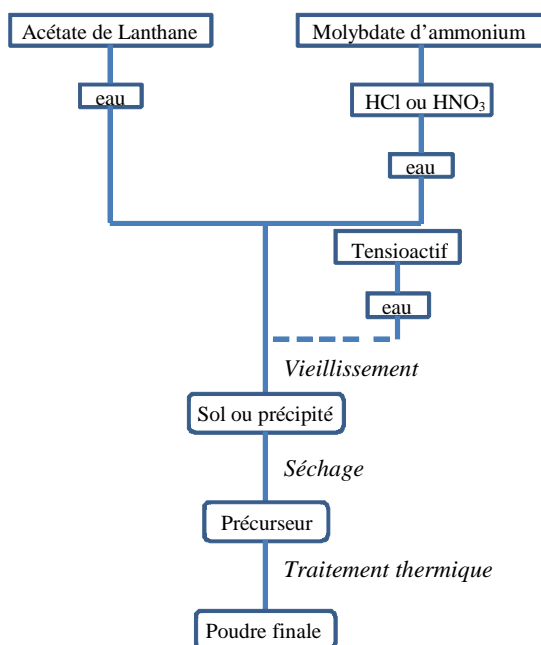


Figure III.1 : Schéma de synthèse par voie sol gel avec le molybdate d'ammonium (l'étape 3 -ajout de tensioactif- n'a pas toujours été réalisée).

Pour éviter la formation d'un précipité, le molybdate d'ammonium : $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, (Alfa Aesar, 56,5% en Mo) et l'acétate de lanthane : $\text{La}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, (Alfa Aesar, 99,9%) sont dissouts dans l'eau séparément, les concentrations en La ou Mo étant alors de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. De l'acide chlorhydrique : HCl, (VWR, 37%) ou de l'acide nitrique : HNO₃, (VWR, 68%) a été ajouté au molybdate d'ammonium afin d'éviter la formation d'un précipité lors du mélange de ces deux composés, selon différents taux d'acide ($[\text{acide}]/[\text{La}+\text{Mo}]$) dont la valeur correspond à celle atteinte en fin de synthèse. La solution contenant l'acétate de lanthane est ensuite ajoutée, sous agitation et goutte à goutte, à la solution contenant le molybdate d'ammonium. Dans le cas où nous avons ajouté un tensioactif, celui-ci a été dissout dans l'eau ou l'éthanol puis a été ajouté au mélange précédent. La concentration finale des solutions, avec ou sans ajout de tensioactif, était $[\text{La}+\text{Mo}] = 0,173$ ou $0,161 \text{ mol.L}^{-1}$ respectivement. Deux tensioactifs ont été testés, un tensioactif ionique, le DDAB (Didécyl Triméthyl Ammonium Bromure : $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9]_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, Arcos, 99%) et un tensioactif non ionique le F₁₂₇ (PEO₇₀PPO₁₀₆PEO₇₀, Sigma Aldrich). Pour bien solubiliser tous les réactifs, le récipient contenant le mélange réactionnel est mis sous ultrasons

pendant 10 min. Du parafilm est placé sur le récipient et l'agitation est maintenue pendant 60 min. Le sol est ensuite séché ou vieilli une journée ou deux semaines. Dans le cas de certaines expériences, la formation d'un précipité est observée après 24 heures ou tout de suite après l'agitation du mélange. Le séchage des sols a été réalisé à l'étuve (à 60 ou 120°C) ou en déposant la solution goutte à goutte dans un bécher chauffé à 150°C à l'aide d'un bain d'huile. Les précurseurs ainsi obtenus ont ensuite été traités thermiquement dans un creuset en platine, soit dans un four tubulaire, soit dans un four à moufle à 1000°C, selon le cycle **A** présenté **Figure III.2**. Des travaux antérieurs ont montré qu'il est nécessaire de traiter les précurseurs à 950°C pour obtenir le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur. Or dans le cas des fours tubulaires, la température de l'échantillon n'atteint pas tout à fait cette température, les thermocouples permettant la régulation du four étant placés sur la partie extérieure du tube. Nous avons donc choisi la température de 1000°C pour les traitements thermiques.

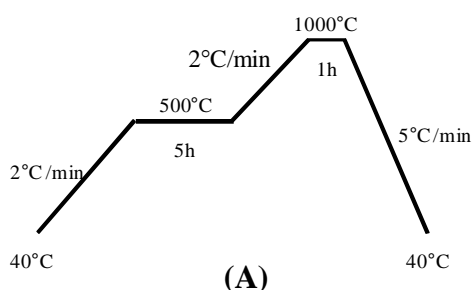


Figure III.2 : Représentation graphique du cycle de traitement thermique réalisé en four tubulaire ou à moufle (cycle A).

2.1.2. Effet des paramètres de synthèse

L'objectif de cette partie est de déterminer les conditions permettant d'obtenir la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pure en utilisant le molybdate d'ammonium comme précurseur. L'effet du taux d'acide ajouté, la durée du vieillissement, le mode de séchage et le type de four utilisé sont présentés dans le **Tableau III.1**.

Nous avons fait vieillir ou non les sols et nous les avons fait sécher soit à l'étuve à 120°C soit en déposant l'ensemble du sol dans un bécher placé dans un bain d'huile à 150°C, soit en déposant goutte à goutte le sol dans un bécher placé dans un bain d'huile à 150°C pour accélérer le séchage. Les échantillons préparés avec de l'acide chlorhydrique ont été traités thermiquement dans un four tubulaire sous air humidifié par passage dans de l'eau, dans le but d'éliminer le chlore sous forme de vapeurs de HCl. En effet, comme il a été observé lors de travaux antérieurs au laboratoire, si le chlore n'est pas éliminé lors du début du traitement thermique, le lanthane a tendance à réagir avec celui-ci. Une partie du molybdène, qui n'a pas alors réagi avec le lanthane en dessous d'environ

500°C, se volatilise à haute température, comme nous pouvons aussi le constater lors des synthèses par voie solide. Lorsque nous avons utilisé l'acide nitrique, le traitement thermique a été réalisé dans un four à moufle, sans flux de gaz. Un flux sous air humide n'étant alors plus nécessaire, comme nous avons pu le tester.

Tableau III.1 : Tableau des différentes synthèses réalisées avec le molybdate d'ammonium (sans ajout de tensioactif), selon différents taux d'acide [acide]/[La+Mo], temps de vieillissement et modes de séchage. Les traitements thermiques ont été effectués selon le cycle (A).

Echantillon	[acide]/ [La+Mo]	Etat du sol	Temps de vieillissement	Mode de séchage	Four utilisé	Identification des phases par DRX
A	HCl 4	opaque	24 h	120°C étuve	four tubulaire sous air humidifié	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$
				150°C bain d'huile		$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$
B	HCl 8	transparent	24 h	120°C étuve		$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$
				150°C bain d'huile		$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$
C	HCl 8	transparent	24 h	120°C étuve		$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$
D	HNO ₃ 35	transparent	24 h	120°C étuve	four à moufle	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{MoO}_6$
			sans vieillissement	goutte à goutte dans un bain d'huile à 150°C		$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

La phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ peut être obtenue pure avec l'acide chlorhydrique ajouté selon un taux $[\text{HCl}]/[\text{La}+\text{Mo}] = 8$, quel que soit le mode de séchage. D'après les diagrammes de diffraction des rayons X (**Figure III.3**), des traces de l'impureté $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ sont observables dans la poudre obtenue suite à un séchage à l'étuve à 120°C et un vieillissement du sol de 24h. Par contre, pour un taux d'acide $[\text{HCl}]/[\text{La}+\text{Mo}] = 4$ et un séchage dans un bain d'huile à 150°C, on constate la présence d'une faible quantité d'impureté, $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Avec un séchage à l'étuve à 120°C, nous

observons l'impureté $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$. Cette impureté, qui indique un excès de molybdène, se forme dans un domaine de températures intermédiaire et semble indiquer que la température de traitement thermique atteinte dans le four à moufle était plus basse que celle souhaitée, probablement suite à un léger décalage du creuset dans le four tubulaire. Un nouveau traitement à la température souhaitée aurait conduit à la présence de la phase $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

L'ajout de l'acide nitrique selon un taux $[\text{HNO}_3]/[\text{La}+\text{Mo}] = 35$ permet d'obtenir le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur à condition de sécher le sol, sans qu'il ait vieilli, en le déposant goutte à goutte dans un bécher plongé dans un bain d'huile à 150°C . Si le sol est vieilli et séché à l'étuve à 120°C , l'impureté La_2MoO_6 se forme lors du traitement thermique.

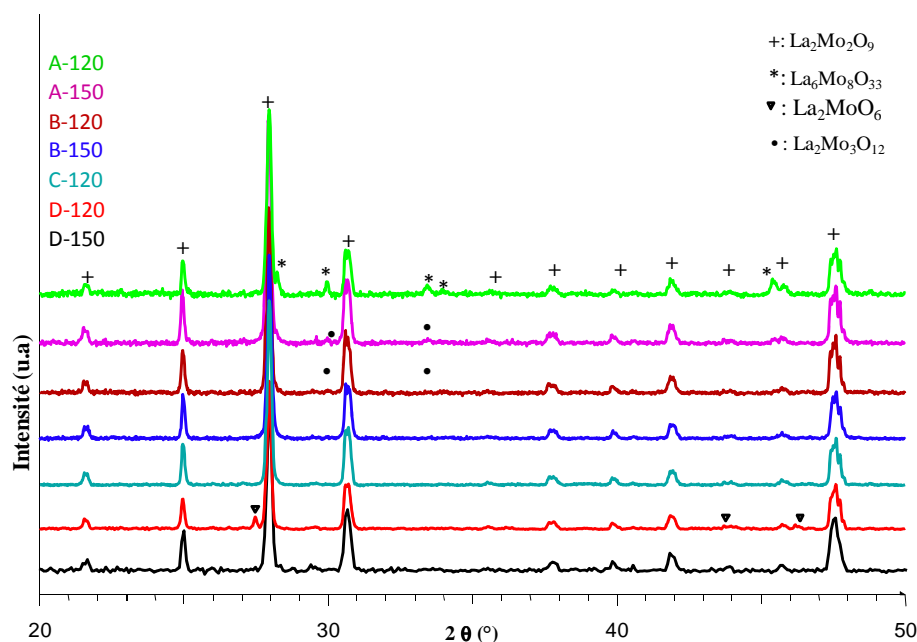


Figure III.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des sols A, B, C et D séchés à l'étuve à 120°C ou en les vidant directement ou goutte à goutte dans un bécher placé dans un bain d'huile à 150°C , avec ou sans vieillissement pendant 24h, puis traités thermiquement à 1000°C selon le cycle (A) dans un four tubulaire sous flux d'air humidifié pour les sols contenant l'acide chlorhydrique ou dans un four à moufle pour les sols contenant l'acide nitrique.

Le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ peut donc être préparé pur avec le molybdate d'ammonium en ajoutant de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique selon des paramètres de synthèse bien définis. L'avantage de l'ajout d'acide nitrique est que le traitement thermique est moins contraignant car il ne nécessite pas de flux d'air humide contrairement aux cas où l'acide chlorhydrique est utilisé. Il peut donc se faire en four à moufle, ce qui permet de traiter plus de poudre et d'avoir une température homogène quel que soit l'emplacement de la poudre (contrairement aux fours tubulaires utilisés dont la zone chaude n'est que de quelques centimètres).

2.2. Synthèses en utilisant le chlorure de molybdène comme précurseur

Des travaux antérieurs, menés au sein de notre laboratoire, ont permis de réaliser des sols stables, sans ajout direct d'acide, avec le chlorure de molybdène. Toutefois, ces synthèses présentent certains inconvénients, dont la nécessité de réaliser les traitements thermiques en four sous flux d'air humide pour pouvoir obtenir un composé pur, comme dans le cas précédent où nous avons ajouté de l'acide chlorhydrique au molybdate d'ammonium. Nous avons toutefois souhaité tenter d'utiliser ce type de précurseurs pour synthétiser des poudres par coprécipitation, dans le but de préparer des poudres constituées de particules de faible taille.

2.2.1. Protocole de synthèse

Le chlorure de molybdène (V), MoCl_5 (Alfa Aesar, 99,6%) et l'acétate de lanthane ont été dissous, sous agitation, dans du 1-propanol (Sigma-Aldrich, 99,5%). Un dégagement de fumée blanche s'est alors produit. Il est dû à un dégagement de HCl suite à la réaction du chlorure de molybdène avec la très faible quantité d'eau présente dans l'alcool. La concentration de la solution était alors $[\text{La}+\text{Mo}] = 0,45 \text{ mol.L}^{-1}$. Celle-ci présentait une coloration marron foncée. Un ajout d'eau oxygénée (Fisher Chemical, 30%), selon un taux $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{La}+\text{Mo}] = 11$, a ensuite été réalisé pour toutes les synthèses. Cet ajout a pour but d'oxyder le molybdène dont le degré d'oxydation est initialement de +5. La solution est alors devenue jaune et transparente et sa concentration finale $[\text{La}+\text{Mo}]$ était de $0,225 \text{ mol.L}^{-1}$.

Afin de faire précipiter la solution, nous avons ensuite ajouté de l'ammoniaque (VWR, 32%) avec des rapports $[\text{NH}_3]/[\text{La}+\text{Mo}]$ compris entre 10 et 35. Un précipité blanc a alors été obtenu. Les précipités ont ensuite été séchés. Selon les cas, ils ont été séchés avec ou sans la solution surnageante. Les précurseurs alors obtenus ont été placés dans des creusets en platine pour réaliser les traitements thermiques. Ces derniers se sont déroulés sous un flux d'air humidifié, par passage dans de l'eau, selon le cycle B, présenté sur la **figure III.4**.

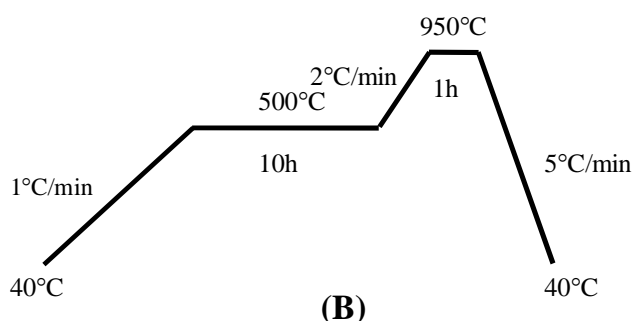


Figure III.4. : Représentation graphique du cycle de traitement thermique réalisé en four tubulaire sous air humidifié (cycle B).

Les différents paramètres de synthèse testés, à savoir le taux d'ammoniaque, le temps de vieillissement et le mode de séchage, sont présentés dans le **Tableau III.2**.

Tableau III.2 : Tableau récapitulatif des différentes synthèses réalisées en utilisant le chlorure de molybdène, MoCl_5 , selon différents taux $[\text{NH}_3]/[\text{La}+\text{Mo}]$, temps de vieillissement et modes de séchage (« tout » signifie le précipité et la solution surnageante). Les traitements thermiques ont été effectués selon le cycle (B).

Echantillon	$[\text{NH}_3] / [\text{La}+\text{Mo}]$	Temps de vieillissement	Mode de séchage	Identification des phases par DRX
E	35	1 h	60°C à l'étuve (tout)	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 (\alpha) + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$
F			150°C dans un bain d'huile (tout)	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 (\alpha) + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$
G			120°C à l'étuve (tout)	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 (\alpha)$
H	35	24 h	120°C à l'étuve (tout)	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 (\alpha) + \text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$
I		1 semaine	120°C à l'étuve (tout)	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 (\beta)$
J		1 semaine	120°C à l'étuve (que le précipité)	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 (\alpha) + \text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$
K		4 semaines	120°C à l'étuve (tout)	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 (\alpha) + \text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$
L	20	1 semaine	120°C à l'étuve (tout)	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 (\beta) + \text{La}_2\text{MoO}_6$
M	10	1 semaine	120°C à l'étuve (tout)	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 (\alpha) + \text{La}_2\text{MoO}_6$

2.2.2. Effet des paramètres de synthèse

Au cours de ce travail, nous avons fait varier la durée du vieillissement et nous avons fait sécher, soit le précipité avec la solution surnageante soit juste le précipité, en plaçant leur contenant soit dans une étuve à 120°C soit dans un bain d'huile à 150°C.

2.2.2.1. Effet du séchage

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet du séchage sur la pureté des composés obtenus. Nous avons séché les précipités et la solution surnageant des échantillons E,F et G, qui ont été préparés dans les mêmes conditions, une heure après leur synthèse en les versant en une fois dans un bécher placé dans un bain d'huile à 150°C ou en les plaçant à l'étuve à 60 ou 120°C (**Tableau III.2**). Après traitement thermique des poudres ainsi obtenues, nous avons constaté, d'après les diagrammes de diffraction des rayons X (**Figure III.5**) que le séchage à l'étuve à 60°C ou dans un bain d'huile à 150°C ont conduit à la formation du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ avec la présence d'une impureté, $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Par contre, le séchage à l'étuve à 120°C permet d'obtenir la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pure.

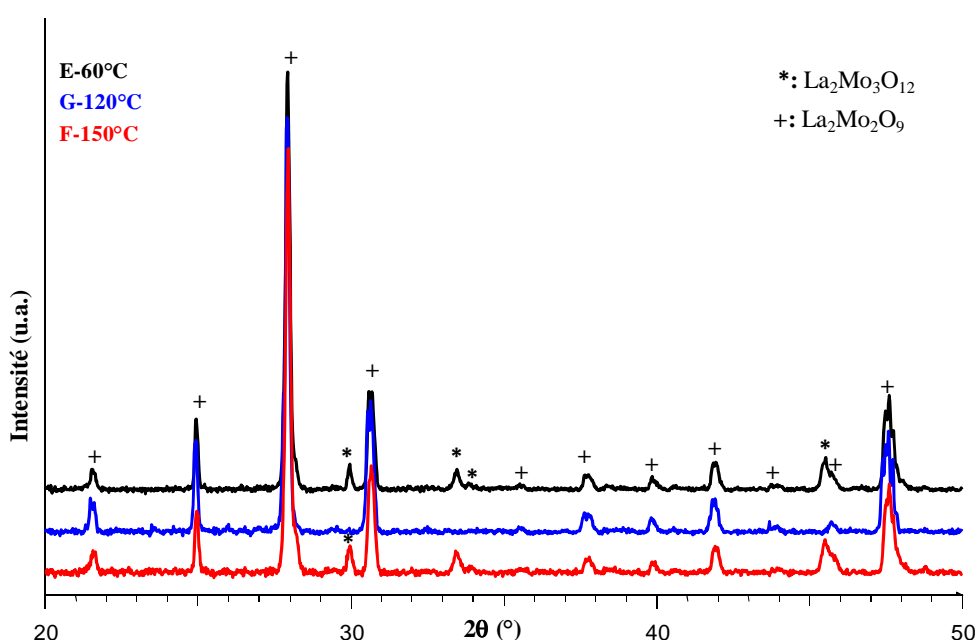


Figure III.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons E, F et G séchés, 1 h après leur synthèse, respectivement à l'étuve à 60 ou 120°C ou dans un bain d'huile à 150°C, puis traités thermiquement dans un four tubulaire sous air humide selon le cycle (B).

2.2.2.2. Effet du vieillissement

L'objectif de cette partie est de déterminer si le vieillissement des précipités avant l'étape de séchage a un effet sur la pureté des poudres finales. Après un vieillissement des solutions pendant 24h, 7 jours ou 30 jours sous agitation, le précipité avec la solution surnageante ou le précipité seul sont alors séchés à l'étuve à 120°C (**Tableau III.2**). Les poudres obtenues sont traitées thermiquement dans un four tubulaire en utilisant le cycle thermique (B). La formation de la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pure présentant la forme cubique haute température ($\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) est observée, par

diffraction des rayons X (**Figure III.6**), pour l'échantillon I, correspondant au précipité vieilli une semaine et séché avec la solution surnageante. La poudre finale était, comme dans le cas des autres poudres, blanche pour cet échantillon I. Par contre, dans le cas de l'échantillon J pour lequel nous n'avons séché que le précipité, sans la solution surnageante, nous observons la formation du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ comme phase majoritaire mais également celle d'une impureté, $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$. Il semble donc qu'une partie du lanthane, sous forme d'acétate ou d'hydroxyde notamment, reste en solution. Pour les échantillons vieillis pendant 24 h (H) ou 4 semaines (K), une impureté riche en molybdène, $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$, est également observée.

Notons que dans le cas de l'échantillon I, le fait d'obtenir la phase haute température $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est un résultat très intéressant car il s'agit de la phase la plus conductrice et elle n'est généralement pas obtenue à basse température sans substitution partielle du lanthane ou du molybdène. Toutefois, nous n'avons jamais réussi à réobtenir la variété $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pure, une impureté identifiée comme $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ étant observée à chaque fois.

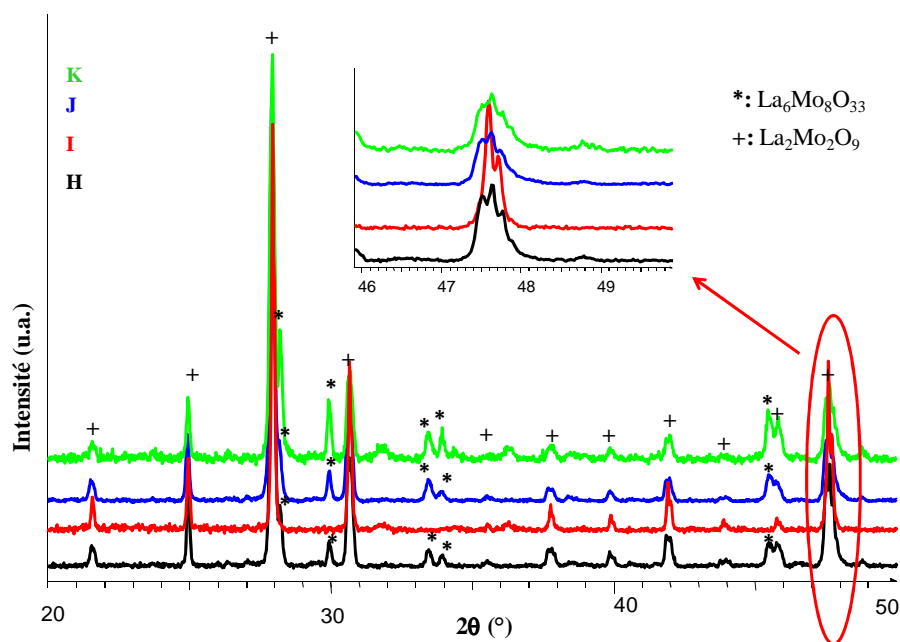


Figure III.6 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités H, I, J et K, séchés à l'étuve à 120°C avec ou sans la solution surnageante, puis traités thermiquement dans un four tubulaire sous air humidifié selon le cycle (B).

2.2.2.3. Effet du taux d'ammoniacque

Nous avons déterminé si le taux d'ammoniacque a un effet sur la nature des phases obtenues. Ainsi, nous avons fait varier le taux d'ammoniacque $[\text{NH}_3]/[\text{La}+\text{Mo}]$ de 10 à 35 (**Tableau III.2**). Après un vieillissement d'une semaine, les précipités avec la solution surnageante ont été séchés à 120°C dans une étuve. Après un traitement thermique dans un four tubulaire selon le cycle

thermique (**B**), les poudres obtenues sont constituées du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sous forme de la variété haute température $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, mais également de l'impureté La_2MoO_6 pour des taux d'ammoniaque $[\text{NH}_3]/[\text{La}+\text{Mo}]$ de 10 et 20 (échantillons M et L respectivement), comme le montrent les diagrammes de diffraction des rayons X (**Figure III.7**). La proportion de l'impureté La_2MoO_6 croît quand le taux d'ammoniaque décroît.

Le taux d'ammoniaque semble donc avoir un rôle très important sur la pureté des poudres obtenues. Des valeurs trop faibles du taux d'ammoniaque conduisent à la formation de l'impureté La_2MoO_6 . Il est possible que nous formions alors soit un composé stable qui ne précipite pas, soit au contraire un précipité, contenant dans les deux cas du molybdène et qui réagissent difficilement ensuite avec le lanthane. Ceci conduirait lors des traitements thermiques à la perte d'une partie du molybdène qui se volatilise s'il n'a pas réagi avec le lanthane en dessous d'environ 500°C . Au contraire, pour un taux d'ammoniaque $[\text{NH}_3]/[\text{La}+\text{Mo}] = 35$, il semble que nous ayons atteint la limite haute au-delà de laquelle le lanthane ne précipite pas totalement, avec l'apparition, notamment dans le cas où le précipité est séché sans la solution surnageante, d'une impureté riche en molybdène.

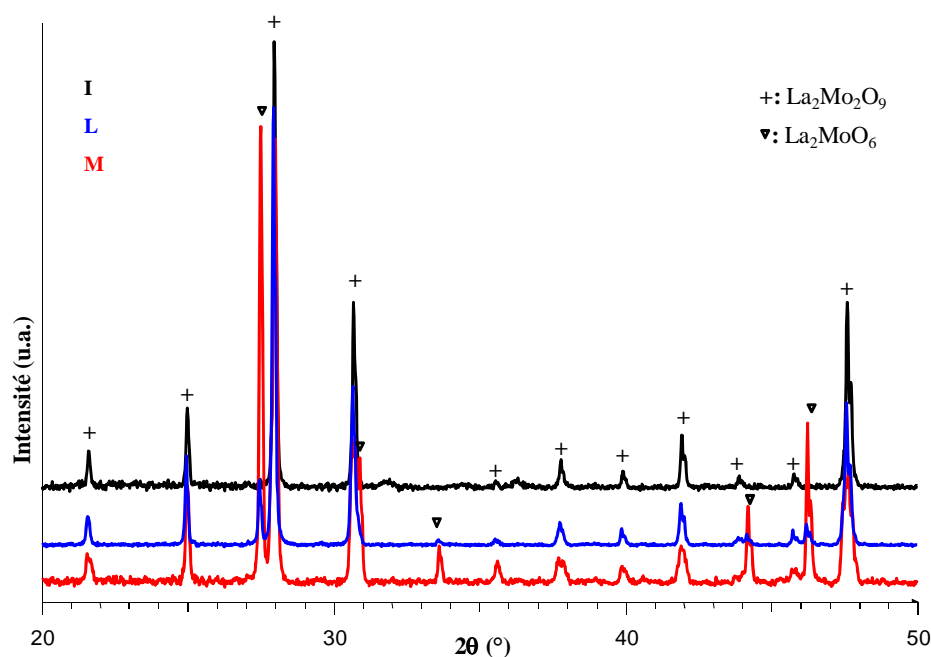


Figure III.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités I, L et M, séchés avec la solution surnageante, à l'étuve à 120°C puis traités thermiquement dans un four tubulaire sous air humidifié selon le cycle (**B**).

2.3. Conclusion

Des sols, conduisant au composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur, ont pu être obtenus avec l'acétate de lanthane et le molybdate d'ammonium, en ajoutant au molybdate d'ammonium de l'acide nitrique ou chlorhydrique. Les conditions de traitement thermique nécessaire à l'obtention du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ont été définies en fonction de l'acide utilisé.

Des poudres quasi-pures ont également pu être obtenues en faisant précipiter une solution d'acétate de lanthane et de chlorure de molybdène V en ajoutant de l'ammoniaque. Les taux d'ammoniaque ainsi que les conditions de séchage du précipité le permettant ont été définies. L'intérêt de cette synthèse est que la variété haute température $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a été obtenue, bien que des problèmes de reproductibilité aient été rencontrés. Toutefois, d'après l'ensemble des résultats, une légère modification des paramètres de synthèse, dont le taux d'ammoniaque, pourraient permettre d'obtenir une meilleure reproductibilité. Il sera donc intéressant de poursuivre ce travail, afin d'essayer de reproduire la variété haute température $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pour comprendre l'origine de sa stabilisation.

3. Ajout d'un tensioactif

L'objectif de cette partie est d'ajouter un tensioactif afin d'augmenter la surface spécifique des poudres de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pour des applications dans le domaine de la catalyse, ou éventuellement des revêtements poreux pour des applications comme anode de pile SOFC. L'ajout d'un tensioactif permet la formation de micelles qui conduisent à une forte porosité et donc à une augmentation de la surface spécifique. En effet, lors de la gélification, le réseau solide se forme autour des micelles. Lors d'un traitement thermique ultérieur, le tensioactif est éliminé, laissant une grande porosité dans le matériau par effet d'« empreinte » [4].

Les résultats obtenus avec deux tensioactifs différents, le bromure de didodecylmethylammonium (DDAB) et le F127, sont présentés ici. Nous avons réalisé différentes synthèses en ajoutant une quantité suffisante de tensioactif pour que sa concentration soit, à la fin de la synthèse, supérieure à la concentration micellaire critique (cmc) à partir de laquelle se forment les micelles. La manipulation du molybdate d'ammonium étant plus aisée que celle du chlorure de molybdène, nous avons réalisé l'ensemble des synthèses avec le molybdate d'ammonium. Nous avons choisi l'acide nitrique comme stabilisateur car les conditions de traitements thermiques sont moins contraignantes.

3.1. Ajout de DDAB

Le DDAB est un tensioactif cationique bicaténaire (possédant deux chaînes carbonées) (**Figure IV.8**) qui a une concentration micellaire critique (cmc) très faible, d'environ 0,053 mmol.L⁻¹ [5-6]. Il forme des micelles soit de géométrie cône tronqué, soit de géométrie cylindrique et préférentiellement des structures en bicouches.

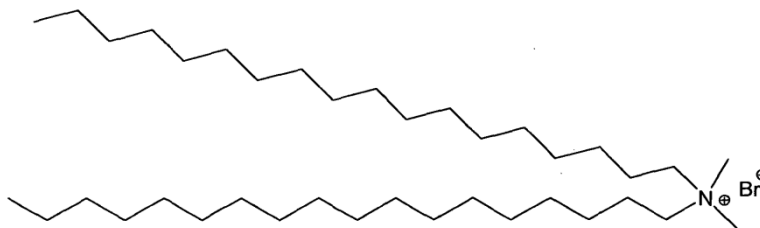


Figure IV.8: Formule réduite du bromure de didodecylmethylammonium DDAB.

3.1.1. Protocole de synthèse

Les synthèses ont été réalisées en dissolvant l'acétate de lanthane dans de l'eau et le molybdate d'ammonium dans un mélange d'eau et d'acide nitrique pour atteindre des concentrations en lanthane ou molybdène de 0,2 mol.L⁻¹ et un taux d'acide à la fin de la synthèse $[\text{HNO}_3]/[\text{La}+\text{Mo}]$ compris entre 9 et 35. Après dissolution, l'acétate de lanthane est ajouté goutte à goutte à la solution de molybdate d'ammonium. Préalablement à son ajout au mélange d'acétate de lanthane et de molybdate d'ammonium, le tensioactif est dissout dans de l'eau avec une concentration comprise entre 2,8 et 5 mmol.L⁻¹. Sa concentration dans la solution finale étant largement supérieure à la cmc car comprise entre 0,45 et 0,8 mmol.L⁻¹. Les sols obtenus sont plus ou moins transparents, en fonction du taux d'acide nitrique et de la concentration finale en DDAB (**Tableau III.3**). Après un séchage des sols soit dans l'étuve à 120°C, soit en les versant entièrement en une fois dans un bécher placé dans un bain d'huile à 150°C, soit en les déposant goutte à goutte, en attendant l'évaporation des gouttes précédentes, dans un bécher placé dans un bain d'huile à 150°C, les précipités sont traités thermiquement dans un four à moufle selon le cycle A.

Tableau III.3 : Paramètres de synthèse avec le DDAB (taux d'acide nitrique $[\text{HNO}_3]/[\text{La}+\text{Mo}]$ et concentration finale en tensioactif) et état du sol en fonction du vieillissement. Les indications : + transparent ; - légère précipitation ; - - moyenne précipitation ; - - - forte précipitation ;

Paramètres de synthèse	$[\text{HNO}_3]/[\text{La}+\text{Mo}]$	Concentration finale en tensioactif (mmol.L^{-1})	Etat du sol / vieillissement
a	9	0,82	- - - / 24h
b	18	0,79	- / sans
c	18	0,45	- - / sans
d	35	0,47	+ / sans

Un sol transparent en fin de synthèse a été obtenu uniquement avec les paramètres de synthèse (**d**), la poudre étant pure après séchage et traitement thermique selon le cycle (**A**). L'état du sol étant déterminant sur la possibilité de réaliser des revêtements, la composition des sols qui a été retenue pour la suite de l'étude sur les effets du vieillissement, du séchage et des traitements thermiques, est la composition (**d**) (présentée dans le **Tableau III.3**).

3.1.2. Effet du vieillissement

Nous avons déterminé l'effet du vieillissement du sol, avant le séchage, sur l'homogénéité du sol et sur la pureté des poudres obtenues après le séchage et le traitement thermique des précurseurs.

Les sols que nous avons préparés selon les paramètres de synthèse (**d**) étaient tous transparents, sans précipité, à la fin de la synthèse. Après un vieillissement du sol de 16 jours sous agitation, nous avons constaté que les sols devenaient légèrement opaques. Ces deux sols, après vieillissement ou non vieilli ont été séchés en ajoutant la solution goutte à goutte dans un bécher chauffé à 150°C à l'aide d'un bain d'huile. Les précurseurs ainsi obtenus ont été traités thermiquement dans un four à moufle en utilisant le cycle thermique (**A**) présenté **Figure III.2** dans le paragraphe 2.1.1. La formation de la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pure est observée dans le cas du sol non vieilli tandis que pour le sol qui a été vieilli pendant 16 jours, la poudre obtenue après traitement thermique présente également l'impureté La_2MoO_6 , d'après les diagrammes de diffraction des rayons X (**Figure III.9**).

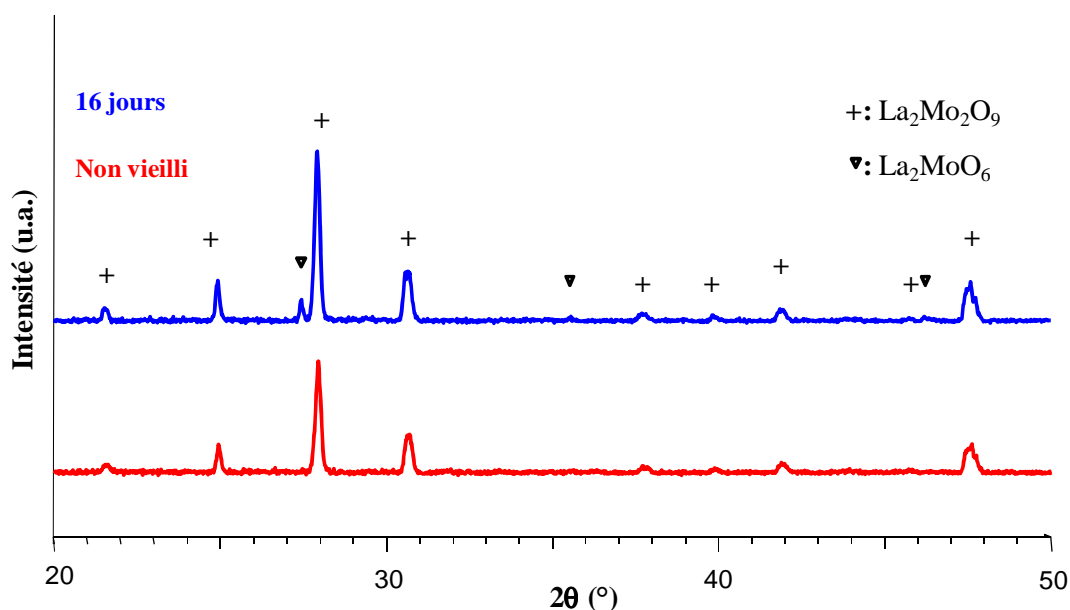


Figure III.9 : Diagrammes de diffraction des rayons X, après séchage goutte à goutte dans un bécher placé dans un bain d’huile à 150°C et traitement thermique dans un four à moufle selon le cycle (A), des sols synthétisés avec le DDAB et non vieillis ou vieillis 16 jours.

3.1.3. Effets du séchage

Trois conditions de séchage ont été testées afin de déterminer leur effet sur la pureté des poudres obtenues après un traitement thermique dans un four à moufle selon le cycle (A).

Nous avons séché des sols non vieillis, préparés en utilisant les paramètres de synthèse (d), soit en les plaçant à l’étuve à 120°C, soit en les versant entièrement en une fois dans un bécher placé dans un bain d’huile à 150°C, soit en les déposant goutte à goutte, en attendant l’évaporation des gouttes précédentes, dans un bécher placé dans un bain d’huile à 150°C. L’objectif de ces trois types de séchages était de contrôler la vitesse de séchage des sols.

Nous avons constaté que le séchage à l’étuve conduit à la formation du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ mais également d’une impureté, La_2MoO_6 , dont l’intensité est importante sur les diagrammes de diffraction des rayons X (**Figure III.10**). Par contre, le séchage en versant en une seule fois le sol dans un bain d’huile à 150°C (qui est beaucoup plus rapide par rapport au séchage dans l’étuve à 120°C : une vingtaine de minutes contre plusieurs heures) donne de meilleurs résultats que le séchage à l’étuve car nous observons une diminution de l’intensité du pic de la phase La_2MoO_6 par rapport à celle du pic le plus intense du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Finalement, un séchage encore plus rapide du sol en le déposant goutte à goutte dans un bécher maintenu dans un bain d’huile à 150°C permet d’obtenir le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur. La rapidité du séchage du sol est donc un facteur déterminant. Il est indispensable de sécher très rapidement le sol contenant du DDAB afin d’éviter la formation d’impuretés. Ceci est sûrement dû à des ségrégations du molybdène et du lanthane qui

se produisent au sein du sol suite à des vitesses d'évaporation différentes des divers constituants (notamment l'eau et l'acide nitrique), ce qui doit déstabiliser le sol pendant son séchage. Le molybdène réagirait donc moins facilement avec le lanthane, ce qui conduirait à une sublimation du molybdène n'ayant pas réagi avec le lanthane lors du traitement thermique.

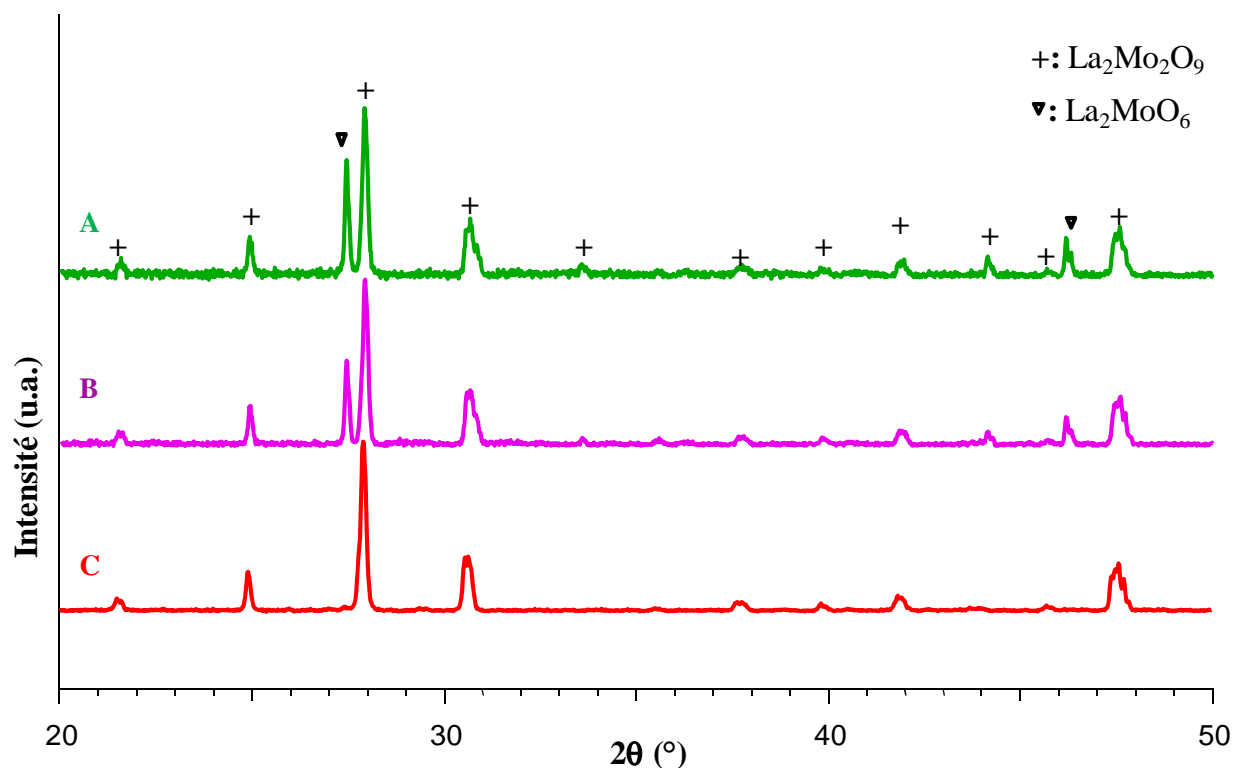


Figure III.10 : Diagrammes de diffraction des rayons X de poudres obtenues à partir de sols préparés avec le DDAB selon les paramètres de synthèse (d) et séchés, sans vieillissement, **A)** en les plaçant à l'étuve à 120°C, **B)** en les versant en une seule fois dans un bécher placé dans un bain d'huile à 150°C et **C)** en les déposant goutte à goutte dans un bain d'huile à 150°C avant d'être traités thermiquement en four à moufle selon le cycle (A).

3.1.4. Effet de l'atmosphère du traitement thermique

Nous avons voulu vérifier que les conditions de traitement thermique et plus particulièrement un balayage d'air humide n'avaient pas d'influence sur la pureté des produits. Pour cela nous avons préparé un sol selon les paramètres de synthèse (d), que nous avons immédiatement séché en le déposant goutte à goutte dans un bécher placé dans un bain d'huile à 150°C. Le précurseur ainsi obtenu a été divisé en deux parties qui ont été traitées thermiquement dans un four tubulaire avec un flux d'air humidifié ou un four à moufle sans flux, selon le cycle thermique (A). Quelles que soient les conditions de séchage, nous observons la formation de la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pure, d'après les diagrammes de diffraction des rayons X (**Figure III.11**). Ce résultat n'est pas

surprenant, étant donné qu'aucun apport de chlore, sous quelque forme que ce soit, n'avait été effectué, par choix motivé du molybdate d'ammonium et de l'acide nitrique.

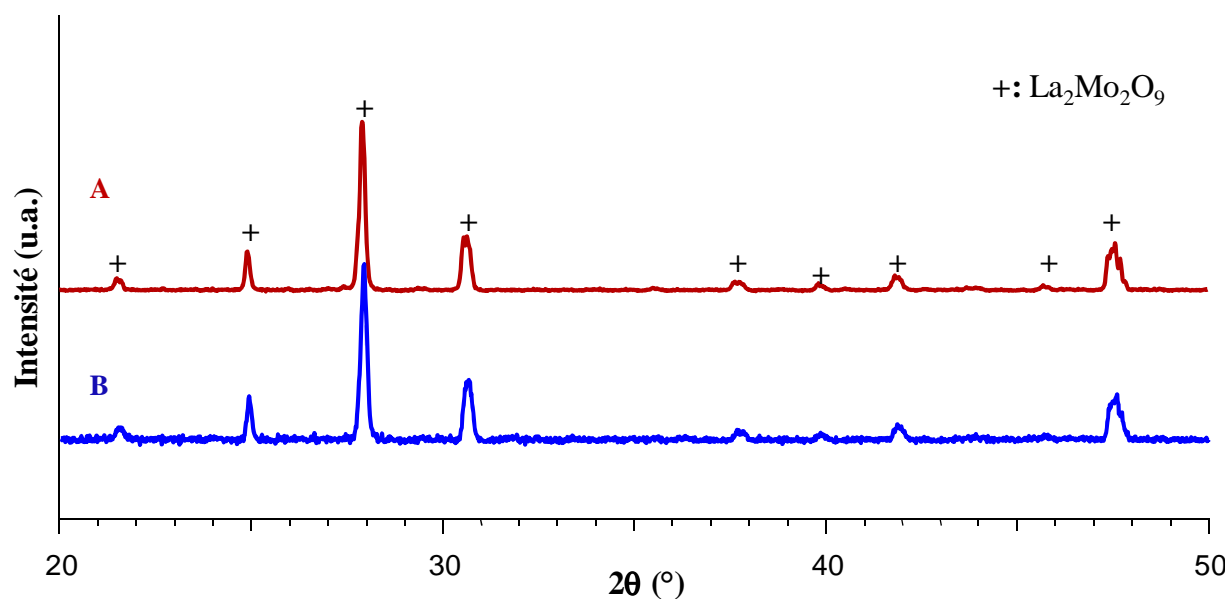


Figure III.11 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'un sol préparé avec le DDAB selon les paramètres de synthèse (**d**) et non vieilli avant son séchage réalisé en le déposant goutte à goutte dans un bain d'huile à 150°C, le précurseur alors obtenu étant traité thermiquement soit **A**) dans un four à moufle sans flux ou soit **B**) dans un four tubulaire sous flux d'air humidifié, selon le cycle thermique (**A**).

3.1.5. Conclusion

Nous avons pu mettre en évidence, à travers les synthèses, séchages et traitements thermiques effectués, que le vieillissement du sol et les conditions de séchage sont des paramètres très importants pour obtenir le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur. Les meilleures conditions sont les suivantes : aucun vieillissement et un séchage en versant le sol goutte à goutte dans un bécher placé dans un bain d'huile à 150°C. Un flux d'air humide n'est quant à lui pas nécessaire lors des traitements thermiques à condition d'utiliser le molybdate d'ammonium et l'acide nitrique pour stabiliser le sol.

Dans le cadre de son stage de master 2, T. Toloshniak a travaillé conjointement sur cette étude et a réalisé des premiers revêtements par dip coating, à partir de sols préparés selon les paramètres de synthèse (**d**) (**Tableau III.3**). Les revêtements obtenus recouvraient l'ensemble du substrat mais de nombreux agglomérats de quelques centaines de nanomètres étaient observables.

3.2. Ajout de F127

Le F127 est un tensioactif non ionique soluble dans l'eau. Il est constitué de blocs de poly (oxyde d'éthylène) (PEO) et de poly (oxyde de propylène) (PPO) (**Figure III.12**). La concentration

micellaire critique, cmc, de mélanges eau/F127 est égale 5.10^{-3} et 7.10^{-1} % en masse à respectivement 42 et 15°C [7]. L'abaissement de la cmc avec l'augmentation de la température est dû à une meilleure solubilisation de la phase hydrophobe et donc du tensioactif en augmentant la température. A la cmc, il y a passage de très gros agglomérats à des micelles de taille beaucoup plus petite ce qui conduit à une solution transparente [8].

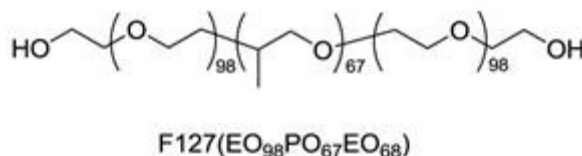


Figure III.12 : Formule réduite du F127.

Nous avons ici étudié l'effet de la concentration du F127 (0,16 ou 0,48% massiques), du temps de vieillissement du sol après l'ajout de tensioactif (non vieilli, et vieilli 24h ou 14 jours), du séchage (à 60°C ou 120°C à l'étuve ou goutte à goutte dans un bécher placé dans un bain d'huile à 150°C) et du traitement thermique (cycle (A) ou cycle (B)). Notons que le cycle (B) n'a été utilisé qu'une seule fois, tous les autres traitements ayant été effectués selon le cycle (A).

3.2.1. Protocole de synthèse

Tous les échantillons ont été préparés selon le même protocole qu'avec le DDAB (paragraphe 3.1.1., paramètres de synthèse (d)). Le F127 a été dilué dans l'eau pour atteindre une concentration de 4,7 ou 14 mmol.L⁻¹, sa concentration à la fin de la synthèse étant de 0,16 ou 0,48% en masse.

A la fin de toutes les synthèses, nous avons observé une légère opacité du sol à température ambiante. Toutefois, dans le cas du sol préparé avec 0,48% en masse de F127, nous l'avons placé dans de l'eau chaude à 40°C et nous avons pu constater que la légère opacité du sol disparaissait, puis réapparaissait lorsque l'échantillon était remis à température ambiante. La légère opacité du sol n'est donc pas due à la formation de particules de très grande taille mais à la présence du tensioactif.

3.2.2. Effet du vieillissement

Nous avons étudié l'effet du vieillissement sur des sols synthétisés avec 0,48% en masse de F127. Comme dans le cas du DDAB, nous avons constaté qu'après un séchage du sol à l'étuve à 60°C et un traitement thermique selon le cycle (A), la proportion de l'impureté La₂MoO₆ est plus importante lorsque le sol est vieilli 14 jours que lorsqu'il n'est pas vieilli, comme le montrent les diagrammes de diffraction des rayons X respectivement B) et C) de la **Figure III.13**.

Notons qu'il semble que le temps qui s'écoule, entre le mélange des deux solutions d'acétate de lanthane et de molybdate d'ammonium et l'ajout du tensioactif, influe sur la pureté des poudres finales. En effet, la poudre la plus pure a été obtenue en laissant réagir la solution d'acétate de lanthane et de molybdate d'ammonium sous agitation pendant 45 minutes au lieu de 5 min avant de rajouter le F127, et en ne laissant pas vieillir l'échantillon (**Figure III.13 D**)), tandis que le séchage a été effectué goutte à goutte et qu'il semble être le plus défavorable, comme présenté dans le paragraphe suivant. La comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X **A**) et **D**) de la **figure III.13** permet de constater l'écart de pureté très important lorsque l'ajout du tensioactif est fait respectivement après 5 min ou 45 min, même si ce résultat est à pondérer légèrement car un vieillissement du sol d'une journée a été effectué uniquement dans le premier cas. L'effet du temps de réaction avant l'ajout du F127 reste toutefois à être confirmé par de nouvelles manipulations.

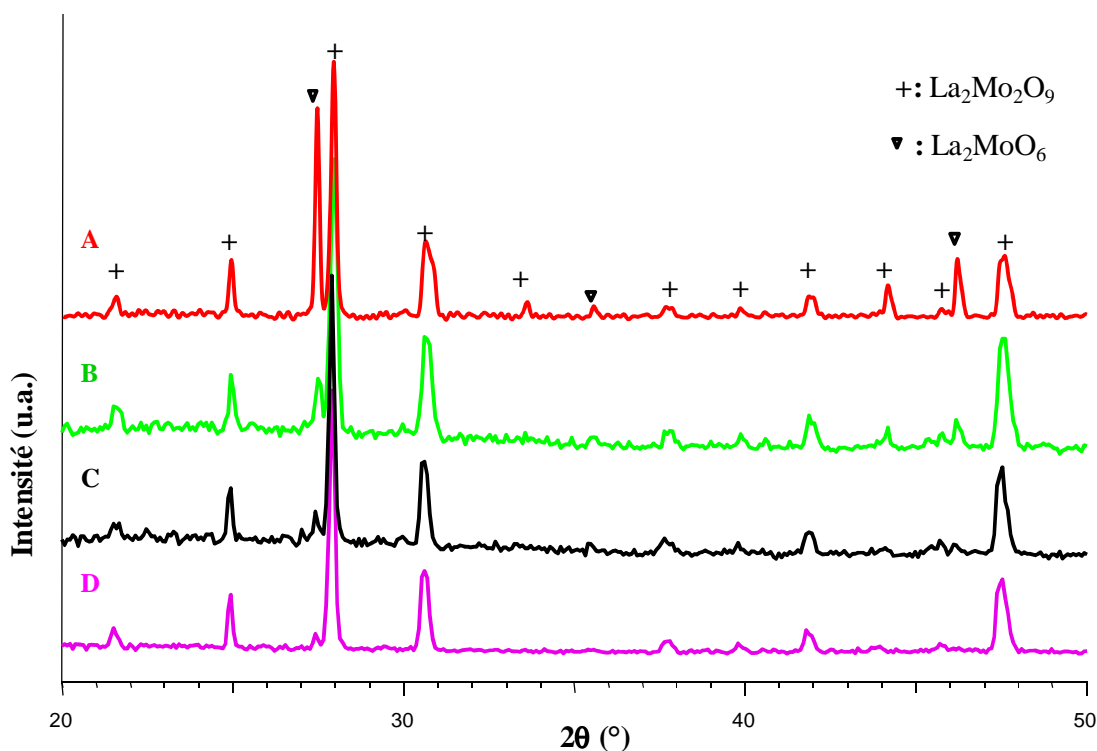


Figure III.13 : Diagrammes de diffraction des rayons X, après traitement thermique dans un four à moufle des sols réalisés avec le F127, **A**) vieilli 24h et séché goutte à goutte dans un bécher placé dans un bain d'huile à 150°C, **B**) vieilli 14 jours et séché à l'étuve à 60°C, **C**) non vieilli et séché à l'étuve à 60°C et **D**) non vieilli et séché goutte à goutte dans un bécher placé dans un bain d'huile, l'ajout du tensioactif ayant été effectué 45 min (au lieu de 5 min pour tous les autres sols) après le mélange des solutions d'acétate de lanthane et de molybdate d'ammonium.

3.2.3. Effet du séchage et du traitement thermique

Tous les traitements thermiques ont été effectués dans un four à moufle, le séchage des sols ayant été effectué soit en les plaçant dans une étuve à 60 ou 120°C soit en versant goutte à goutte le sol dans un bécher placé dans un bain d'huile à 150°C.

La proportion de l'impureté La_2MoO_6 semble accrue lorsque le séchage est effectué en déposant le sol goutte à goutte dans un bécher placé dans un bain d'huile à 150°C (**Figure III.13 A et B** et **Figure III.14 B et D**) tandis qu'un séchage à l'étuve à 60°C a permis d'obtenir une plus faible proportion d'impureté qu'un séchage à l'étuve à 120°C (**Figure III.14 D et C** ou **F et E**). Il apparaît donc que, dans le cas des sols contenant du F127, il ne faut pas que le séchage soit trop rapide, contrairement aux sols préparés avec le DDAB.

D'autre part, l'utilisation du cycle (**B**), en four tubulaire sous air humidifiée conduit à une plus grande proportion de l'impureté La_2MoO_6 (**Figures III.14 A et B**). L'utilisation d'un tel traitement thermique, plus complexe à mettre en œuvre, est à éviter.

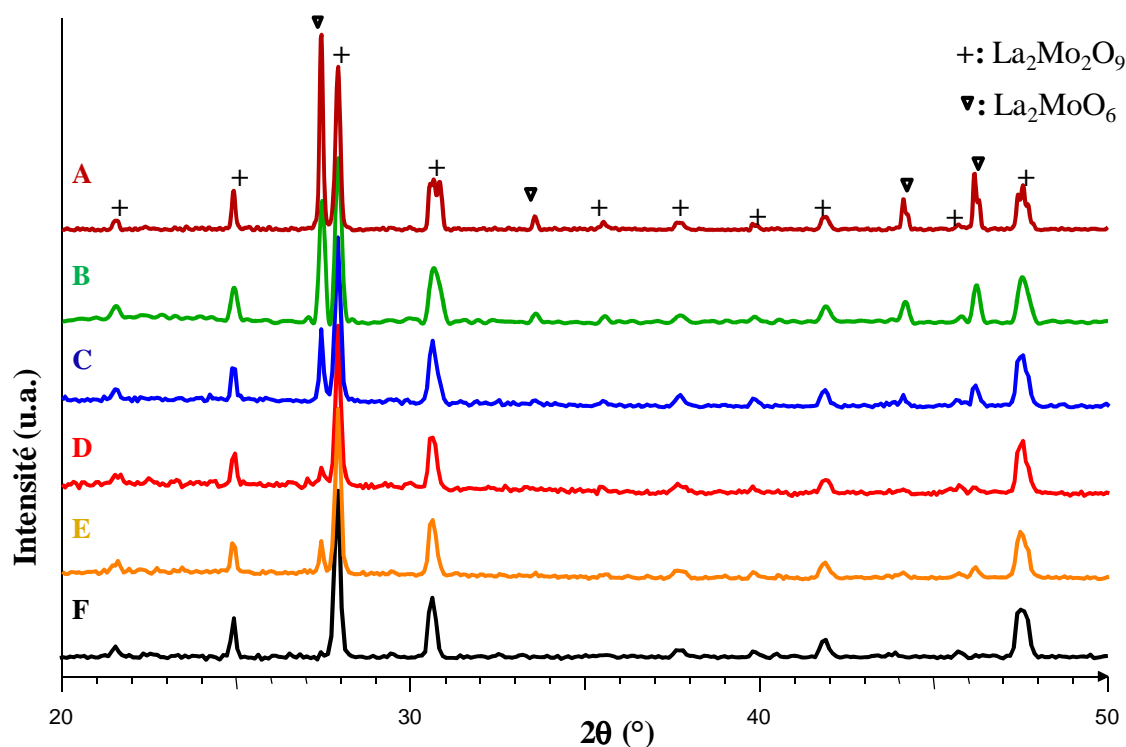


Figure III.14: Diagrammes de diffraction des rayons X des sols contenant du F127. Les diagrammes A) et B) correspondent à un sol vieilli 24h et séché goutte à goutte en le versant dans un bécher placé dans un bain d'huile à 150°C et traités thermiquement selon le cycle (B) pour le diagramme A) et selon le cycle (A) pour le diagramme B). Les diagrammes C) et D) sont ceux d'un sol non vieilli, séché à l'étuve à 120°C ou à 60°C respectivement puis traité thermiquement selon le cycle (A). Les diagrammes E) et F) ont été réalisés à partir de sols ne contenant que 0,16% en masse de F127 (au lieu de 0,48% pour les précédents), séchés à l'étuve à respectivement 120°C ou 60°C puis traités thermiquement selon le cycle (A).

3.2.4. Effet du pourcentage de F127

Un pourcentage en masse de F127 de 0,16 permet d'obtenir des produits plus purs qu'un pourcentage de 0,48. Ainsi, si nous comparons les diagrammes de diffraction des rayons X de poudres obtenues, dans les deux cas, sans vieillissement et avec un séchage en plaçant le sol dans une étuve à la même température (**Figure III.14 C et E ou D et F**), nous constatons dans les deux cas que la poudre obtenue avec 0, 16% en masse de F127 est plus pure voir pure avec un séchage à l'étuve à 60°C.

3.2.5. Conclusion

Afin d'obtenir des composés les plus purs possible avec l'utilisation du tensioactif F127, il faut sécher les sols lentement, en les plaçant dans une étuve à 60°C, sans les laisser vieillir préalablement.

4. Conclusion du chapitre

Ce chapitre avait pour but de déterminer les conditions de synthèse du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par la méthode sol-gel afin d'avoir la possibilité de mises en forme variées qui permettraient d'utiliser ce composé pour différentes applications. Plus particulièrement, nous avons essayé d'ajouter des tensioactifs dans le but d'obtenir des poudres voire des revêtements avec une grande surface spécifique.

Nous avons testé l'effet, sur la pureté des poudres finales, de l'ajout de deux tensioactifs, un ionique, le DDAB et un non ionique, le F127, à la solution d'acétate de lanthane et de molybdate d'ammonium en quantité suffisante pour atteindre la concentration micellaire critique (cmc). Les conditions de vieillissement et de séchage des sols et de traitements thermiques des précurseurs permettant d'obtenir le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur ont été optimisées dans le cas de l'ajout du DDAB et du F127. Toutefois, les traitements thermiques ont dû être effectués à des températures assez élevées pour obtenir la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sans impuretés telles que $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$. Or l'utilisation de telles températures est généralement défavorable à l'obtention de particules avec des surfaces spécifiques élevées. C'est pourquoi, nous avons testé une autre méthode de synthèse par chimie douce, le procédé polyol, pour nous permettre de préparer le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à plus basse température et ainsi d'obtenir des particules nanostructurées présentant des surfaces spécifiques élevées.

Références

- [1] Ebelmen, M., *Annales de Chimie et de Physique* **1845**, 15, 319.
- [2] Yi, Z. G.; Fang, Q. F.; Wang, X. P.; Zhang, G. G. *Solid State Ionics*, **2003**, 160, (1-2), 117-124.
- [3] Kuang, W.; Fan, Y.; Yao, K.; Chen, Y. *Journal of Solid State Chemistry* **1998**, 140, (2), 354-360.
- [4] Sanchez, C.; Boissière, C.; Grosso, D.; Laberty, C.; Nicole, L.; *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 682-737
- [5] Proverbio, Z.; Schulz, P.; Puig, J. *Colloid and Polymer Science* **2002**, 280, (11), 1045-1052.
- [6] Brotons, G.; Salditt, T.; Dubois, M.; Zemb, T. *Langmuir* **2003**, 19, (20), 8235-8244.
- [7] Wanka, G.; Hoffmann, H.; Ulbricht, W.; *Macromolecules* **1994**, 27, 4145 - 4159.
- [8] Perry, C. C.; Sabir, T.S.; Livingston, W.J.; Milligan, J.R.; Chen, Q.; Maskiewicz, V.; Boskovic, D.S, *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 354, 662-669.

Chapitre IV : Synthèse en milieu polyol

1. Introduction	99
2. Synthèse et caractérisation des poudres	99
2.1. Synthèse des poudres	99
2.2. Effet des différents paramètres de synthèse	102
2.2.1. Influence du traitement thermique du précipité	102
2.2.1.1. Conditions d'obtention de poudres pures	102
2.2.1.2. Effet sur la structure et la microstructure	105
2.2.2. Effet du temps de chauffage sous reflux.	111
2.2.3. Effet de la nature du solvant	112
2.2.4. Effet de l'apport d'ions hydroxydes	113
2.2.5. Effet du taux d'hydrolyse.	119
2.2.6. Effet de la concentration des métaux $[La^{3+} + Mo^{6+}]$	123
2.2.7. Effet d'une assistance micro-ondes	126
2.2.8. Effet de l'ajout de tensioactifs	129
2.2.8.1. Ajout du DDAB	129
2.2.8.2. Ajout du PVP	133
2.3. Effet des différents paramètres de synthèse sur la surface spécifique	135
2.4. Conclusion	139
3. Synthèse et caractérisation de films minces	140
3.1. Protocole d'élaboration de couches minces par le procédé polyol.	141
3.2. Synthèse de films minces de $La_2Mo_2O_9$	141
3.2.1. Synthèse selon le protocole polyol classique	141
3.2.2. Synthèse selon le protocole modifié	143
3.3. Conclusion	145
4. Conclusion	145
Références	147

Chapitre IV : Synthèse en milieu polyol

1. Introduction

La synthèse par chimie douce en milieu polyol, introduite récemment, s'avère un excellent outil pour l'élaboration de nombreux nanomatériaux (métaux, oxydes..). Cette voie d'élaboration offre la possibilité de contrôler à la fois la taille et la morphologie des matériaux élaborés. Des nanoparticules d'oxydes simples ou mixtes de cristallinité élevée et de taille nanométrique ont ainsi été préparées [1-3]. Le mécanisme réactionnel et la croissance des particules en solution sont gouvernés par plusieurs paramètres expérimentaux permettant ainsi le contrôle de la nature des phases préparées, leur composition chimique et surtout leur morphologie. Les principaux paramètres sont les suivants:

- la durée et la température de chauffage sous reflux [4-5],
- la nature du solvant, [5-7],
- l'apport d'ions hydroxydes [7-8],
- le taux d'hydrolyse h défini comme le rapport de la concentration en eau sur la concentration totale en métaux dissous ($h = [H_2O]/[métaux]$) [9-10],
- la concentration des précurseurs [4,6,11],
- l'assistance microonde [12],
- l'ajout de tensioactifs [10,13-14].

La première partie de ce chapitre est dédiée à la description de la synthèse de particules nanostructurées de $La_2Mo_2O_9$ par le procédé polyol. Les différents paramètres de synthèse ont été testés afin de déterminer leur effet sur la pureté et la morphologie des poudres obtenues. La deuxième partie du chapitre est consacrée aux premières réalisations de films minces par spin-coating.

2. Synthèse et caractérisation des poudres

2.1. Synthèse des poudres

La synthèse de nanopoudres d'oxydes par hydrolyse forcée en milieu polyol se produit selon trois étapes :

- Dissolution du sel dans le polyol (dissolution totale ou partielle)

- Hydrolyse et condensation des espèces solvatées
- Germination et croissance des particules

Expérimentalement, une solution de sels métalliques dans un polyol est chauffée, à taux d'hydrolyse fixe, dans un ballon tricol, sous reflux et sous agitation (**Figure IV.1**). Après une durée définie de chauffage, le mélange est refroidi à température ambiante. Le précipité formé est séparé suite à plusieurs cycles de centrifugation et de lavage avant d'être séché à l'étuve à 60°C pendant 24h. La poudre ainsi obtenue correspond soit à la phase attendue, soit à une phase intermédiaire. Un traitement thermique à une température bien déterminée est alors indispensable dans le cas où la phase est intermédiaire.

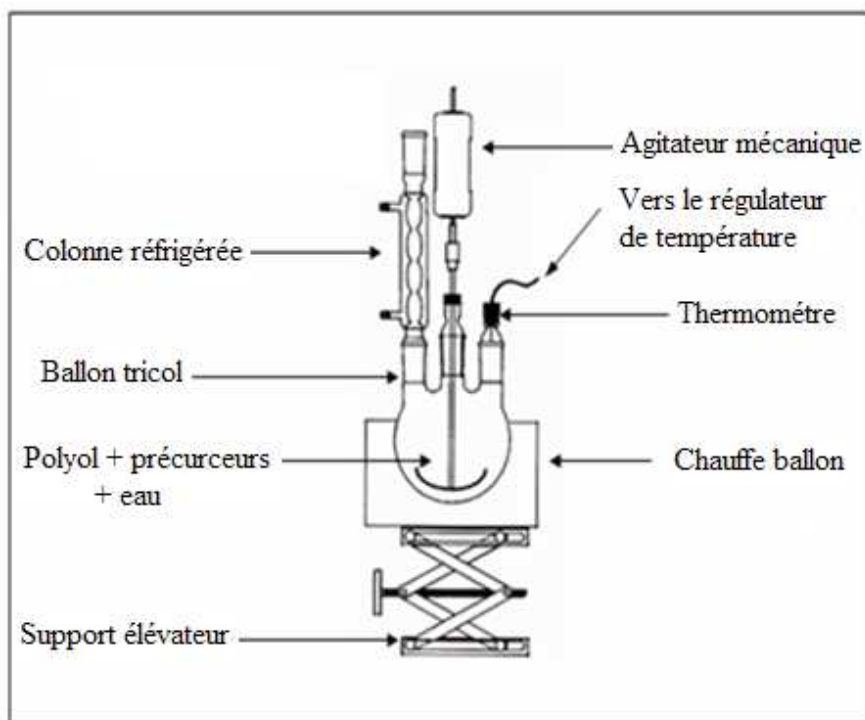


Figure IV.1 : Schéma du montage de synthèse par hydrolyse forcée en milieu polyol.

Dans le cas de la synthèse de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, la procédure générale qui a été suivie est résumée sur la **Figure IV.2**. Les précurseurs, l'acétate de lanthane ($\text{La}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) (Alfa Aesar, 99,99%) et le molybdate d'ammonium anhydre ($(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{O}_7$) (Alfa Aesar, Mo 56.5%), sont dissous en proportions stœchiométriques dans 30 ml de polyol. La concentration totale en métaux $[\text{La} + \text{Mo}]$ est comprise entre 0,05 et 0,5 mol.L^{-1} . Les différents polyols testés ainsi que certaines de leurs propriétés sont répertoriés dans le **Tableau IV.1**. Dans le cas de l'étude de l'effet du taux d'hydrolyse, un volume d'eau est ajouté de façon à obtenir un taux h qui varie entre 2 et 50. Pour un certain nombre de synthèses, de l'urée (Jeulin, 99%) a été ajoutée afin de rendre le milieu plus alcalin. Dans le but de mieux disperser les particules synthétisées, nous

avons testé l'effet de l'ajout de deux tensioactifs : le DDAB (dimethyl-dioctadecyl-ammonium-bromide) [15-16] et le PVP (Poly(vinylpolypyrrolidone)) [10].

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux, à la température d'ébullition du solvant utilisé. Le mélange est maintenu sous reflux pendant des durées comprises entre 1 et 3 heures. Après refroidissement à température ambiante, le précipité est extrait par centrifugation. Le précipité obtenu est alors lavé plusieurs fois à l'éthanol avant d'être séché à l'étuve sous air à 60°C pendant 24h.

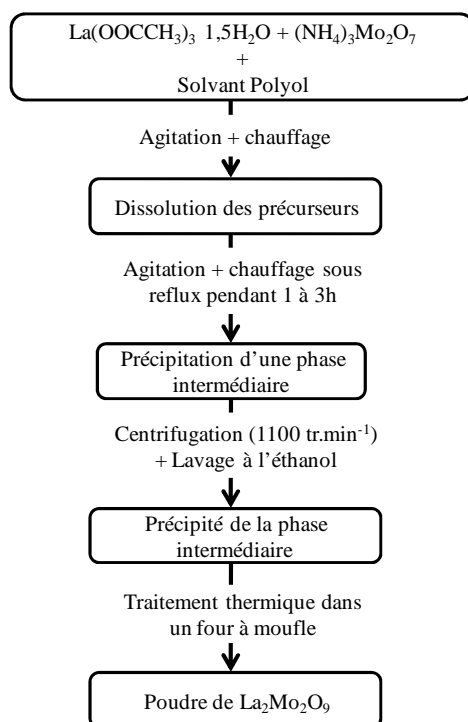


Figure IV.2 : Schéma général de la synthèse de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par le procédé polyol.

Tableau IV.1 : Caractéristiques des polyols utilisés.

Nom	Formule	T _{ébullition} (°C)	Densité	Marque, pureté
Ethylèneglycol (EG)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3$	189	1,113	Acros Organique, (99)
1,2-propanediol (PEG)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	214	1,03	Acros Organique, (97)
Diéthylèneglycol (DEG)	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$	245	1,110	Acros Organique, (+99)
Tétraéthylèneglycol (TEG)	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$	325	1,120	Acros Organique, (99,5)

2.2. Effet des différents paramètres de synthèse

2.2.1. Influence du traitement thermique du précipité

2.2.1.1. Conditions d'obtention de poudres pures

Afin de pouvoir déterminer l'effet des différents paramètres de synthèse, nous avons dans un premier temps déterminé les températures et durées minimales de traitement thermique du précipité qui permettent d'obtenir une poudre de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pure. Ces deux paramètres ont été testés à partir de précipités préparés en utilisant le DEG comme solvant avec une concentration des ions $[\text{La} + \text{Mo}]$ de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, la durée du reflux étant fixée à 3 heures.

Les précipités ont été traités dans un domaine de températures compris entre 200 et 950°C pendant des durées de 5 min et 2 heures (**Tableau IV.2**). L'échantillon, placé dans un creuset en platine, subit un traitement thermique à la température désirée dans un four à moufle. Une trempe à l'air est réalisée après la durée de traitement thermique. Nous qualifierons de « rapides » de tels traitements.

Tableau IV.2 : Températures et durées de traitement thermique des précipités (solvant = DEG; $[\text{La} + \text{Mo}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $t_{\text{reflux}} = 3 \text{ h}$). La taille des particules est estimée par la formule de Scherrer [17].

Température ($^\circ\text{C}$)	Durée	Présence d'impuretés	Taille des cristallites (nm)
200	2 h	importante	---
450	5 min	faible	---
500	5 min	non	23
500	2 h	non	34
600	5 min	non	41
600	2 h	non	46
950	2 h	non	143

Après des traitements thermiques de 2h à 200°C ou 5 min à 450°C , les poudres ne sont pas pures. En effet, les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) (**Figure IV.3**) montrent la présence de deux pics aux angles $24,5$ et $27,8^\circ$ (en 2θ) qui ne correspondent pas aux phases α ou β de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Ces pics relatifs à l'impureté disparaissent après un traitement thermique de

5 min à 500°C et le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est quasi-pur. Le même résultat avec des pics de diffraction plus fins est obtenu pour des températures de calcination supérieures.

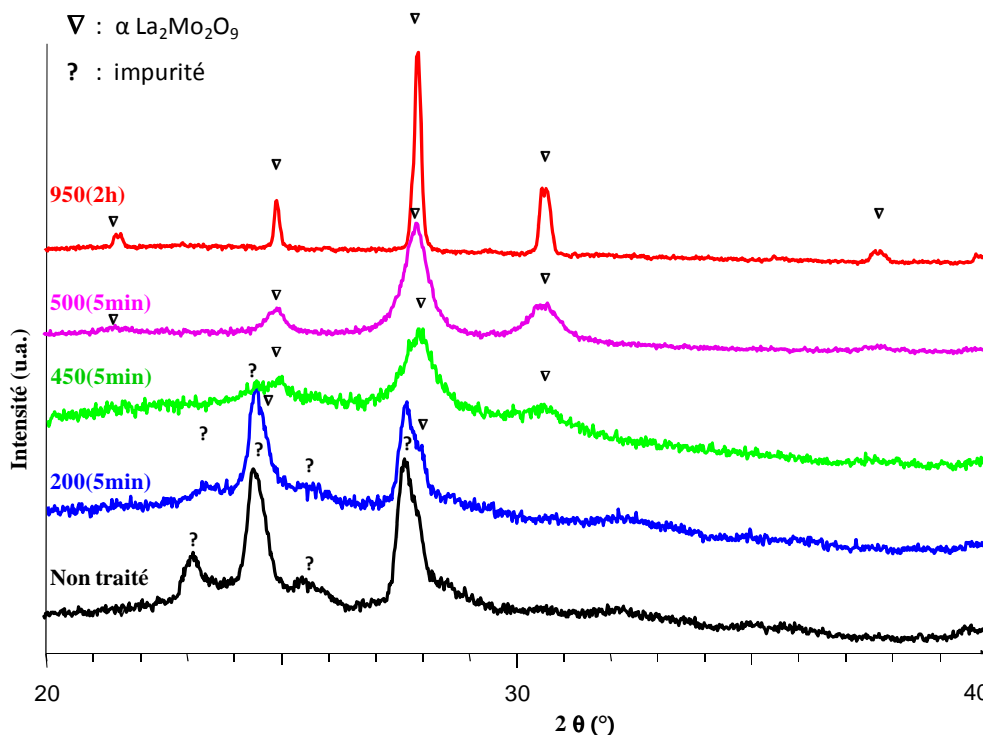


Figure IV.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X du précipité obtenu avec le DEG après des traitements thermiques de 2h à 200°C, 5 min à 450°C, 5 min à 500°C ou 2h à 950°C.

Afin de mieux connaître le comportement thermique des précipités obtenus dont notamment les domaines de température de pertes de masse, nous avons réalisé, sous balayage d'air sec, une analyse thermique différentielle couplée à une thermogravimétrie du précipité obtenu avec le DEG (**Figure IV.4**). La vitesse de montée et descente était de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. La première perte de masse, entre l'ambiante et 190°C, est associée à des phénomènes légèrement endothermiques et peut être attribuée au départ de l'eau adsorbée sur les particules. La deuxième perte de masse se produit entre 220 et 265°C et est associée à un phénomène exothermique. Il peut s'agir d'une combustion. Finalement, des pertes de masses s'effectuent d'une manière relativement continue de 265 à 550°C. Elles sont accompagnées de plusieurs phénomènes thermiques dont un plus intense et exothermique vers 420°C. Les pertes de masses entre 220 et 550°C peuvent être attribuées aux départs d'entités organiques (DEG greffé à la surface des particules et ions acétates).

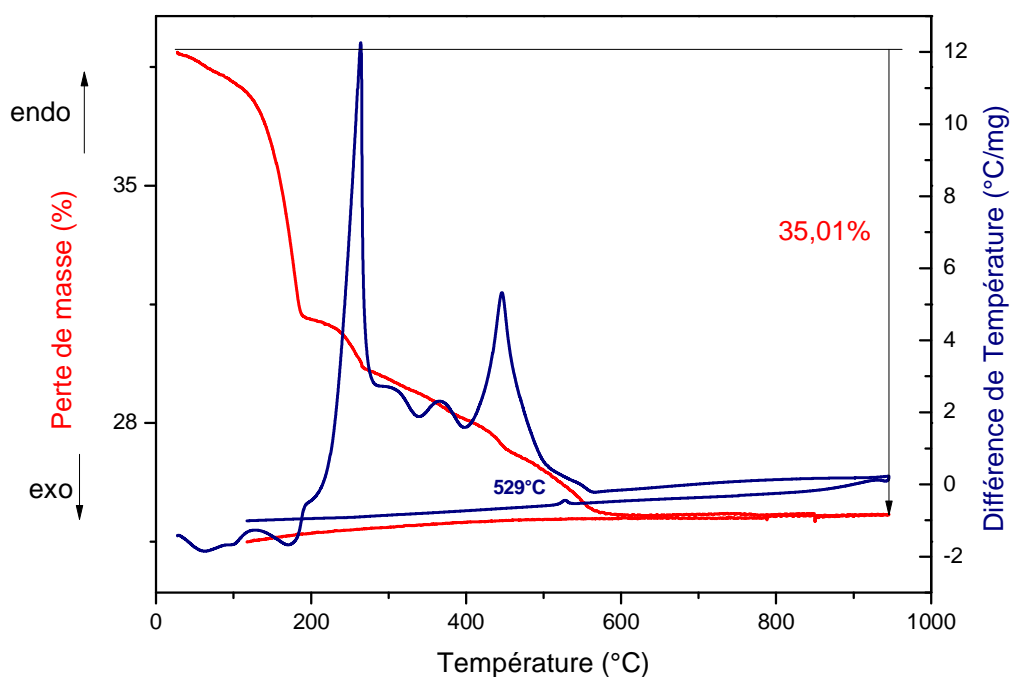


Figure IV.4 : Courbes d'analyse thermique différentielle et de thermogravimétrie du précipité obtenu avec le DEG.

La température de fin des pertes de masse, observée vers 550°C par analyse thermique est légèrement différente de la température ayant permis l'obtention du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur après un traitement thermique de 5 min à 500°C. Afin de déterminer la température à partir de laquelle s'effectue le départ total des entités chimisorbées sur les particules nous avons réalisé une étude par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et spectrométrie de masse. Le spectre IR réalisés sur une poudre obtenue après traitement thermique des précipités à 450°C pendant 2 h (**Figure IV.5**) met en évidence la présence de bandes autour de 1540, 1405 et 630 cm^{-1} relatives probablement à des groupements organiques et hydroxyles. La disparition de ces bandes est quasi-totale après un traitement thermique à 500°C pendant 5 min (**Figure IV.5**). Il semble que ces bandes soient dues à la présence de quelques groupements carbonates résiduels. En effet, les groupements carbonates liés à un métal, comme par exemple dans le cas de l'acétate de lanthane, sont observables dans de tels domaines de nombre d'onde [18]. De plus, l'analyse thermique couplée à une spectrométrie de masse, réalisée sur le précipité traité thermiquement pendant 5 min à 500°C, a mis en évidence une faible perte de masse, de moins de 1%, vers 520°C, attribuable au départ de groupements CO_2 . D'autre part, les bandes qui demeurent observables en dessous de 1000 cm^{-1} peuvent être attribuées majoritairement à des groupements inorganiques (liaisons métal-oxygène) après le traitement à 500°C.

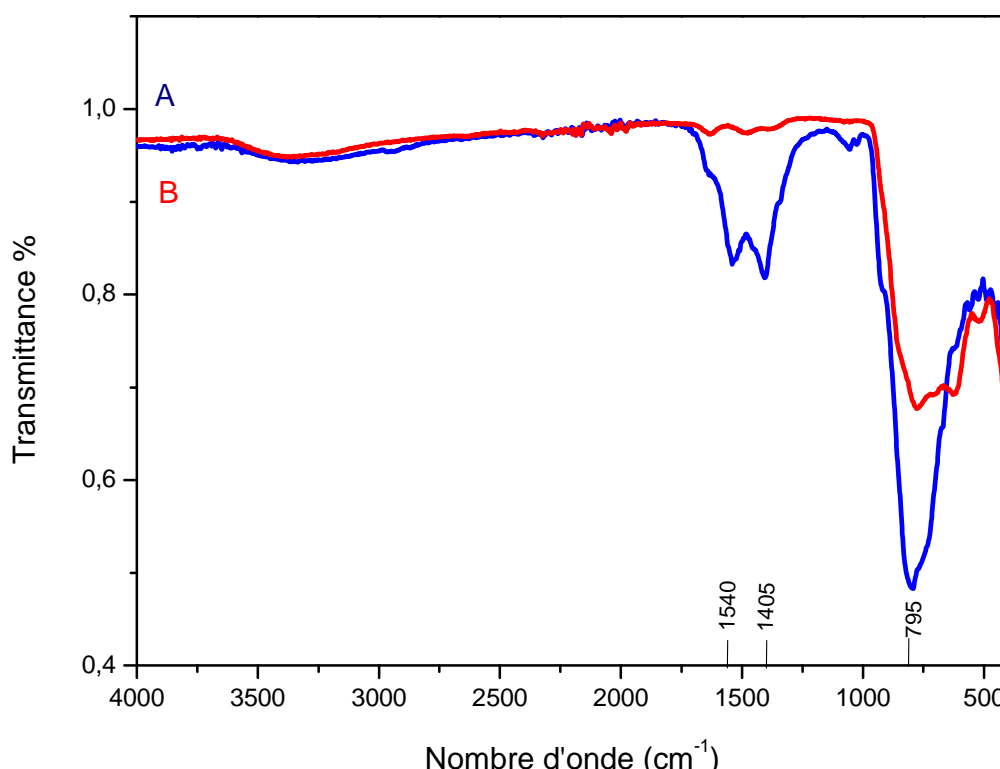


Figure IV.5 : Spectres IRTF des poudres obtenues après traitement thermique pendant 5 min à A) 450°C et B) 500°C, du précipité obtenu avec le DEG.

L'ensemble de ces résultats montre que les conditions optimales de traitement thermique adéquates pour l'obtention du LAMOX pur et de taille nanométrique semblent être un traitement thermique rapide de 5 min à 550°C. Toutefois, pour l'étude de l'effet du traitement thermique sur la structure et la microstructure nous nous sommes intéressés aux traitements thermiques dès 500°C.

2.2.1.2. Effet sur la structure et la microstructure

Après avoir déterminé les températures et durées de traitement thermique nécessaires à l'obtention de poudres pures de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à partir du précipité, nous nous sommes intéressés à leurs effets sur la structure et la microstructure des poudres. Nous avons, en premier lieu, déterminé la nature de la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (présence de la variété haute température ou non). Ensuite, nous avons étudié l'évolution de la microstructure des particules formées (taille des cristallites, morphologie) en réalisant des traitements thermiques du précipité à différentes températures, comprises 500 à 950°C, et pour des durées de 5min ou 2h (**Tableau IV.2**).

a) Structure

Considérons tout d'abord l'étude de la nature de la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Comme présenté dans le chapitre I, le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, présente deux variétés allotropiques : la phase monoclinique $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à basse température et la phase cubique $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à haute température (supérieure à environ 580°C) [19-20]

L'analyse thermique (**Figure IV.4**) montre que pendant le cycle de refroidissement, un pic exothermique est observé à environ 529°C . Il peut être attribué à la transition de la phase $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en la phase $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Il est donc fort probable qu'après un traitement thermique à 950°C la poudre soit constituée de la phase $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Les précipités traités thermiquement à différentes températures et pendant des durées variables ont également été systématiquement caractérisés par DRX. Les diffractogrammes des rayons X mettent en évidence la formation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur pour tous les traitements thermiques réalisés à des températures supérieures ou égales à 500°C . Or la transition structurale de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est généralement observée vers 580°C ($=T_{\alpha/\beta}$) en montant en température [19]. Les procédés par chimie douce conduisant fréquemment à des variétés métastables, il est donc possible que la phase haute température $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ soit partiellement ou totalement présente pour les traitements effectués notamment à 500°C . Nous avons donc tracé la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction en fonction de l'angle 2θ afin de déterminer la nature de la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pour l'ensemble des traitements thermiques effectués (**Figure IV.6**). En effet, par rapport à la forme $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, la phase $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ présente une très légère distorsion monoclinique. Sur les diagrammes de diffraction des rayons X, la distorsion monoclinique se manifeste notamment par le dédoublement de la raie cubique (231) situé à un angle 2θ de l'ordre de 47° [21]. Toutefois, dans les poudres obtenues par chimie douce, la largeur des pics est très importante en raison de la petite taille des cristallites et elle ne permet pas d'observer un tel dédoublement. Le tracé de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction en fonction de l'angle de diffraction peut tout de même donner une indication pertinente. Les évolutions des pics de diffraction des phases α et $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenues par la voie à l'état solide, donc bien cristallisées, sont présentées pour comparaison et identification.

La figure IV.6 montre que la variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de l'angle 2θ de tous les échantillons est irrégulière et très proche de celle de la phase $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenue par voie solide. Cette variation irrégulière, dans le cas de la phase basse température, est due au fait que le dédoublement des raies (figure IV.6) est plus ou moins marqué selon les raies. Son évolution indique ici que tous les échantillons obtenus par procédé polyol sont très

majoritairement sous forme basse température. Notons que l'ensemble des résultats présentés dans le chapitre V semblent indiquer la présence en faible quantité de la phase β -La₂Mo₂O₉.

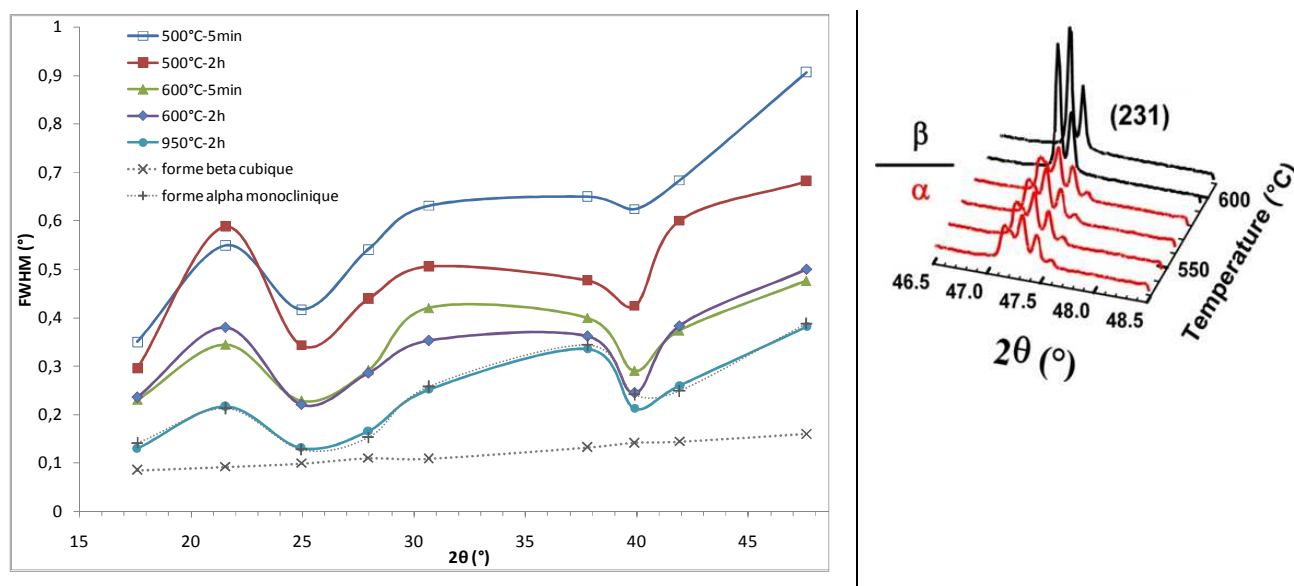


Figure IV.6 : Evolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de l'angle 2θ des raies de diffraction des rayons X relatifs aux précipités traités thermiquement à 500°C pendant 5 min et 2h, et à 600°C pendant 5 min et 2 h et à 950°C pendant 2 h. A droite, exemple de l'évolution des profils de raies pour le massif à 47°.

b) Microstructure

Au cours de ce travail, nous nous sommes également intéressés à l'évolution de la microstructure (taille des cristallites et morphologie) des poudres obtenues en fonction de la température et de la durée de traitement thermique du précipité.

Après un traitement thermique de 5 min à 500°C, les pics de diffraction des rayons X sont très larges, ce qui indique que la taille des cristallites est nanométrique (**Figure IV.7**). Pour des traitements à 500°C pendant 2 heures, 600°C pendant 5 minutes et 950°C pendant 2 heures, une diminution de la largeur des pics de diffraction implique une augmentation de la taille des cristallites. Notons qu'à partir de 600°C, la durée du traitement thermique semble avoir une influence beaucoup plus faible. Les valeurs de la taille moyenne des cristallites, estimée selon la formule de Scherrer, à partir de raie (200) située à 24,9 en 2θ sont regroupées dans le **Tableau IV.2**. La taille des cristallites est de l'ordre 23 nm après un traitement thermique de 5 min à 500°C et atteint 143 nm après un traitement thermique de 2h à 950°C.

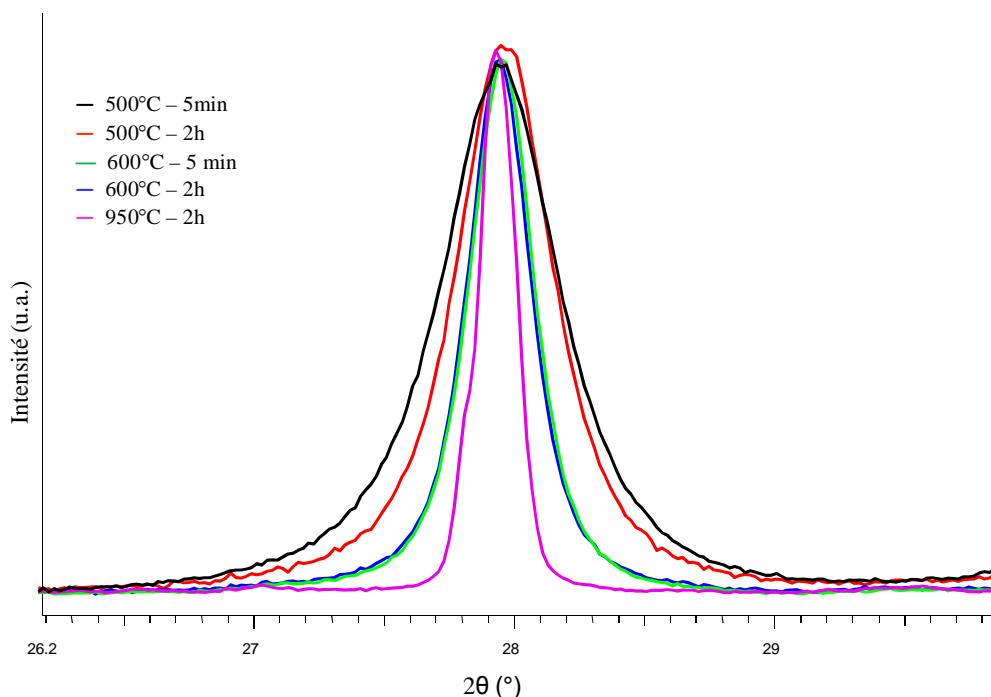


Figure IV.7 : Pics de diffraction des rayons X le plus intense (210) pour les précipités obtenus avec le DEG puis traités thermiquement à 500°C pendant 5 min et 2 h, à 600°C pendant 5 min et 2 h et à 950°C pendant 2h.

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET) ont été réalisées afin de déterminer la morphologie des poudres et de déterminer si la taille des cristallites estimée par DRX correspond à la taille de grains monocristallins ou à la taille des domaines de diffraction cohérente de grains polycristallins. Les images réalisées sur l'ensemble des poudres sont présentées sur les figures **Figure IV. 8** (MEB) et **Figure IV. 9** (MET). Les observations par microscopie électronique, montrent des morphologies typiques de cristaux.

Les images MEB de la poudre obtenue après un traitement thermique de 5min à 500°C, montre que la poudre est constituée de plaquettes agglomérées d'une grande homogénéité.

En comparant ces observations à celles des poudres obtenues avec des temps de traitement thermique plus étendus ou des températures plus élevées, nous remarquons une augmentation modérée de la taille des grains jusqu'au traitement de 2h à 600°C. La densification des plaquettes s'accroît ensuite très fortement jusqu'à la formation de gros grains d'une taille micrométrique comme nous pouvons l'observer pour un traitement thermique de 2h à 950°C (**Figure IV.8**).

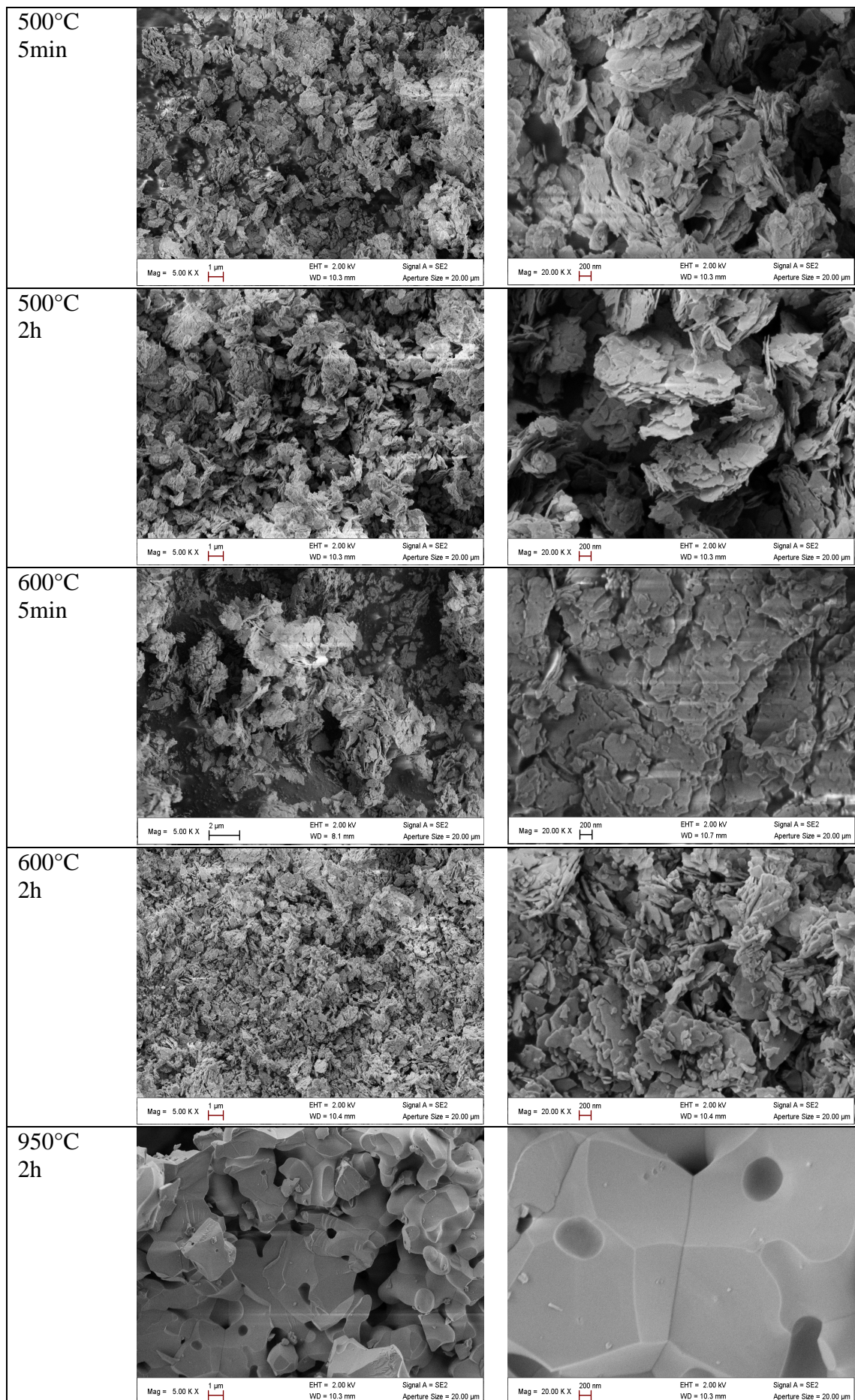


Figure IV.8 : Images MEB des échantillons traités à 500°C pendant 5 min et 2h, à 600°C pendant 5 min et 2h et à 950°C pendant 2h.

Elles mettent en évidence que les plaquettes, de quelques centaines de nanomètres de long, ont une épaisseur d'environ 20 nm. Cette épaisseur est en accord avec les tailles de cristallites déterminées précédemment par diffraction des rayons X. Les observations MET de ces plaquettes (**Figure IV.9.B**) montrent qu'elles sont constituées de petits domaines de taille homogène (~20x20x20nm) connectés les uns aux autres, laissant des trous entre eux lors du traitement thermique. Quand deux plaquettes se coulent ensemble, ces trous ne sont pas nécessairement alignés. La diffraction électronique par sélection d'aire (SAED), réalisée sur de nombreuses plaquettes, isolées ou superposées, indique que les domaines qui constituent les plaquettes sont légèrement désorientés, ainsi que les plaquettes les unes avec les autres.

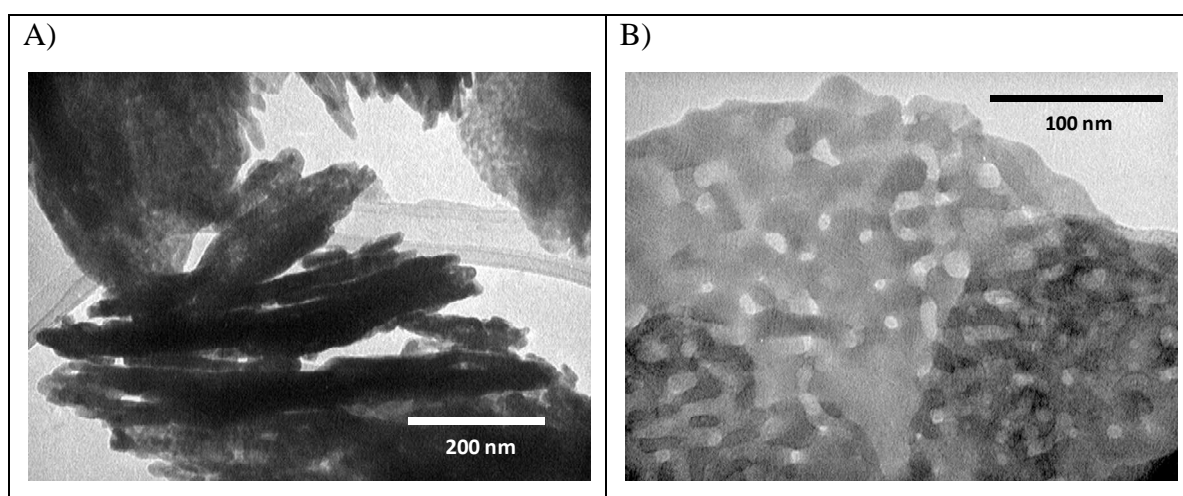


Figure IV.9 : Clichés MET du précipité obtenu avec le DEG traité thermiquement 5 min à 500°C. A) observation des plaquettes avec différents orientations et B) vue de dessus d'une plaquette.

D'après l'ensemble de ces résultats, les traitements thermiques rapides du précipité ont tous été effectués à 600°C pendant 5 min pour l'étude de l'effet des différents paramètres de synthèse (paragraphes 2.2.2. à 2.2.8.). De tels traitements permettent de mieux observer d'éventuelles impuretés grâce à une plus grande finesse des pics de diffraction des rayons X, tout en conservant la morphologie des poudres, celle-ci n'étant que très peu affectée comparativement à celle observée suite à un traitement thermique de 5 min à 500°C.

2.2.2. Effet du temps de chauffage sous reflux.

Nous avons fait varier la durée de chauffage sous reflux de 1 à 3 h (**Tableau IV.3**) en fixant la concentration totale en métaux $[La + Mo]$ à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Le DEG a été utilisé comme solvant, sans ajout d'eau, hormis celle présente dans les précurseurs. Les traitements thermiques ont été de 5 min à 600°C .

Tableau IV.3 : Pureté des précipités obtenus avec le DEG avec différents temps de reflux puis traités thermiquement 5 min à 600°C .

Temps de reflux (h)	Identification des phases par DRX
1	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$
2	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$
3	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Les diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus avec des temps de chauffage sous reflux de 1 ou 2h et traités thermiquement (**Figure IV.10**) montrent la présence de la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ mais aussi de la phase $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ comme impureté. La quantité d'impureté est plus élevée pour un temps de reflux le plus faible. Lorsque le temps de chauffage sous reflux est de 3h, seule la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est présente d'après le diagramme de diffraction des rayons X.

D'après ces résultats, nous remarquons que la durée de reflux a une influence sur la pureté des poudres finales et que le temps minimal de chauffage sous reflux pour obtenir un produit pur est de 3 heures. L'ensemble des poudres présentées dans la suite de la thèse ont donc été préparées avec des temps de chauffage sous reflux de 3h.

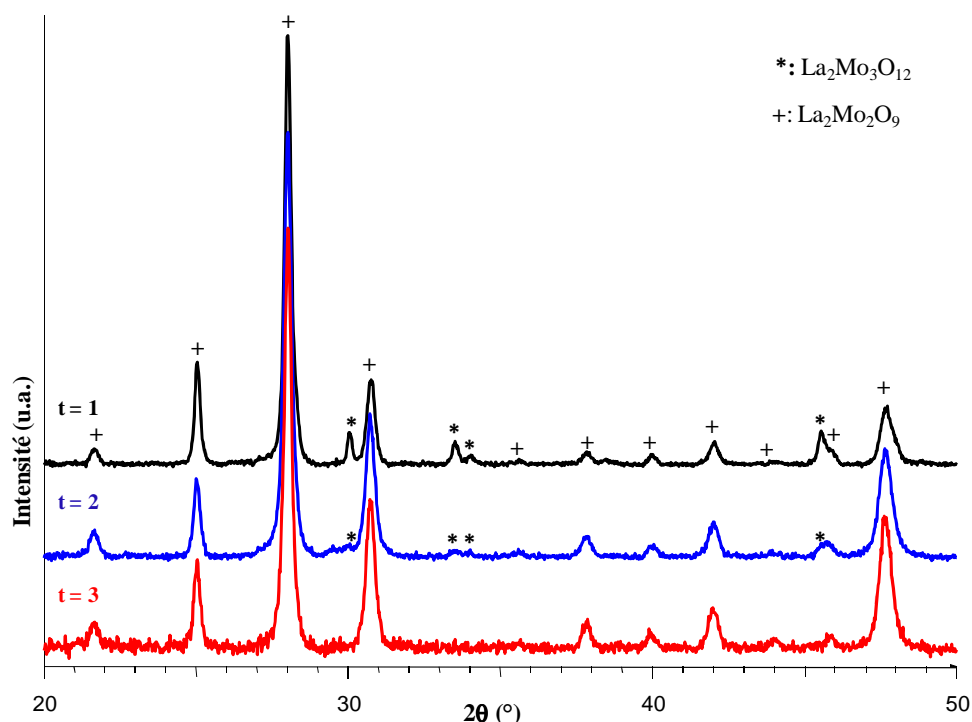


Figure IV.10 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités préparés dans le DEG et pour des temps de chauffage sous reflux de 1, 2 ou 3h, puis traités thermiquement 5 min à 600°C.

2.2.3. Effet de la nature du solvant

Afin de contrôler la morphologie, la taille et la texture des poudres, un des premiers paramètres à faire varier dans le cas du procédé polyol est la nature du solvant polyol [5-6]. En effet, les polyols possèdent des températures d'ébullition, des longueurs de chaînes carbonées et des pouvoirs ionisants et dispersants très différents.

Nous avons donc fait varier la nature du solvant tout en fixant les autres paramètres (temps de chauffage sous reflux de 3heures, $[La + Mo] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$). Tous les précipités obtenus ont été traités thermiquement 5 min à 600°C. Les diagrammes de diffraction des rayons X relatifs à ces poudres mettent en évidence la présence de la phase $La_2Mo_2O_9$ mais également celle de l'impureté $La_2Mo_3O_{12}$ lorsque l'EG, le PEG et le TEG ont été utilisés comme solvant (**Tableau IV.4 et Figure IV.11**), contrairement à ce qui a été observé avec le DEG. L'utilisation du TEG en tant que solvant a conduit à la quantité d'impureté la plus importante.

Tableau IV.4 : Pureté des précipités obtenus avec le DEG, l'EG, le PEG et le TEG puis traités thermiquement 5 min à 600°C.

Solvant	T _{ébullition} mesurée (°C)	Identification des phases par DRX
DEG	227	La ₂ Mo ₂ O ₉
EG	192	La ₂ Mo ₂ O ₉ + La ₂ Mo ₃ O ₁₂
PEG	182	La ₂ Mo ₂ O ₉ + La ₂ Mo ₃ O ₁₂
TEG	312	La ₂ Mo ₂ O ₉ + La ₂ Mo ₃ O ₁₂

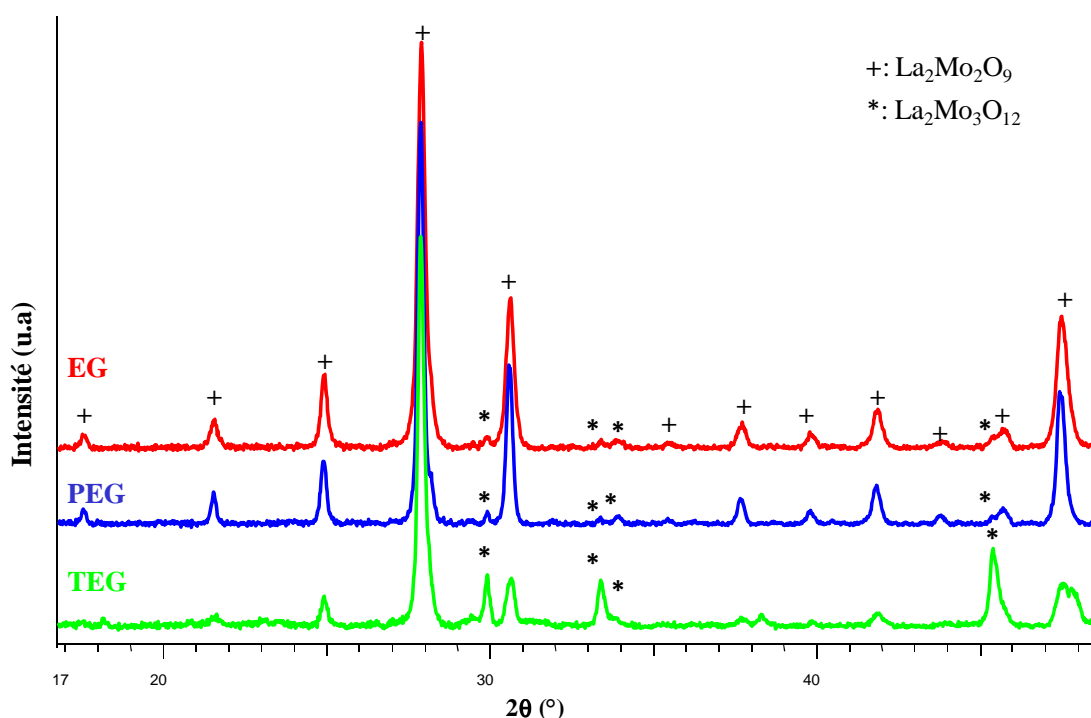


Figure IV.11 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus avec l'EG, le PEG et le TEG puis traités thermiquement 5min à 600°C.

2.2.4. Effet de l'apport d'ions hydroxydes

L'apport d'ions hydroxydes a été réalisé avec deux objectifs : éviter la formation d'une impureté et/ou modifier la morphologie des poudres.

L'impureté, La₂Mo₃O₁₂, qui se forme avec tous les polyols testés, hormis le DEG, est pauvre en lanthane. Or le lanthane et le molybdène ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Il apparaît donc qu'une partie du lanthane est restée en solution. Nous avons donc ajouté une base pour favoriser la précipitation du lanthane [7].

Nous avons également apporté des ions hydroxydes afin de tester leur effet sur la morphologie des poudres [8]

Afin d'introduire des ions hydroxyde, nous avons choisi d'ajouter de l'urée, qui produit des ions hydroxydes lors de sa décomposition thermique (ou enzymatique), comme dans le cas notamment de la préparation de particules de ZnO [5]. Nous avons choisi d'introduire de l'urée et non de la soude comme plusieurs auteurs ([7-8]) pour ne pas risquer d'induire une substitution partielle du lanthane par le sodium [22-23].

Dans le but de voir l'influence de l'ajout d'urée et donc de l'apport d'ions hydroxydes, nous avons testé différents taux d'urée, $u = [\text{urée}] / [\text{métal}]$, en utilisant les différents polyols (DEG, EG, PEG et TEG) comme solvant, la concentration $[\text{La} + \text{Mo}]$ étant égale à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et la durée de chauffage égale à 3 h (**Tableau IV.5**).

Tableau IV.5 : Précipités obtenus avec l'ajout de différentes quantités d'urée et avec différents polyols (DEG, EG, PEG et TEG) puis traités thermiquement 5 min à 600°C .

Solvant	[urea]/[La + Mo]	Identification des phases par DRX	Taille des particules (nm)
DEG	0	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	41
DEG	1	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	29
DEG	2	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	43
DEG	3	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	35
EG	0	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	---
EG	2	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	---
EG	3	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	50
EG	4	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{MoO}_6$	---
PEG	0	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	---
PEG	3	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	46
TEG	0	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	---
TEG	3	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	52

Dans le cas où le DEG est utilisé en tant que solvant, l'ajout d'urée n'a pas eu d'influence sur la nature des phases, les poudres restant pures, d'après les diagrammes de diffraction des rayons X sur lesquels seul le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est observable (**Figure IV.12**). Les tailles des cristallites, déterminées par la formule de Scherer, sont légèrement plus faibles, entre 29 et 43 nm.

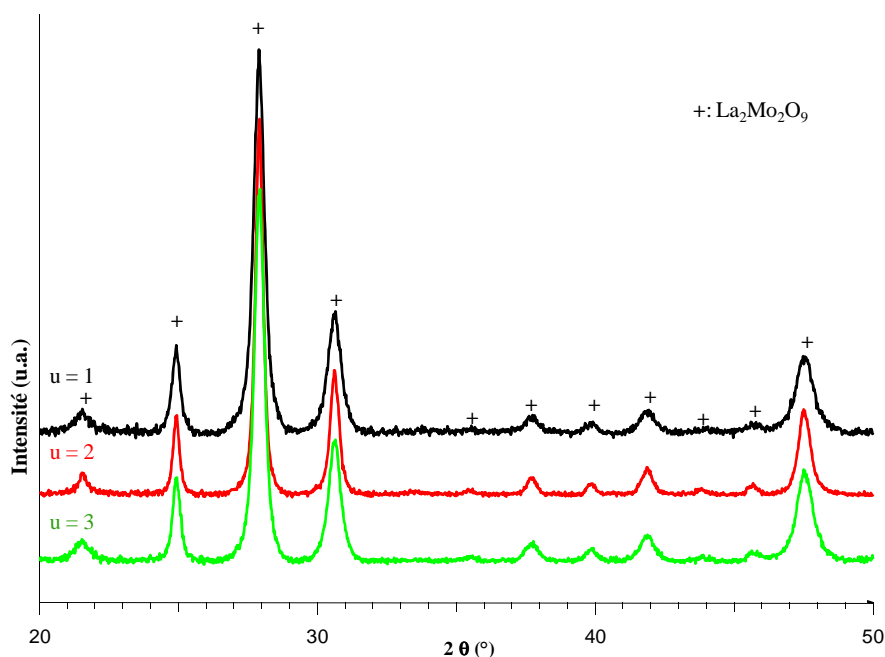


Figure IV.12 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus avec le DEG et des taux d'urée u de 1, 2 ou 3 puis traités thermiquement 5 min à 600°C.

Les observations par MEB du précipité obtenu avec le DEG et un taux d'urée $u = 3$ puis traité thermiquement 5 min à 600°C (**Figure IV.13**) montrent que la poudre est toujours constituée de plaquettes comme les poudres issues de la synthèse sans ajout d'urée. Toutefois, l'agglomération des plaquettes semble plus organisée pour former des roses des sables, les plaquettes étant très fines et leur épaisseur correspondant toujours aux tailles de cristallites déterminées par diffraction des rayons X.

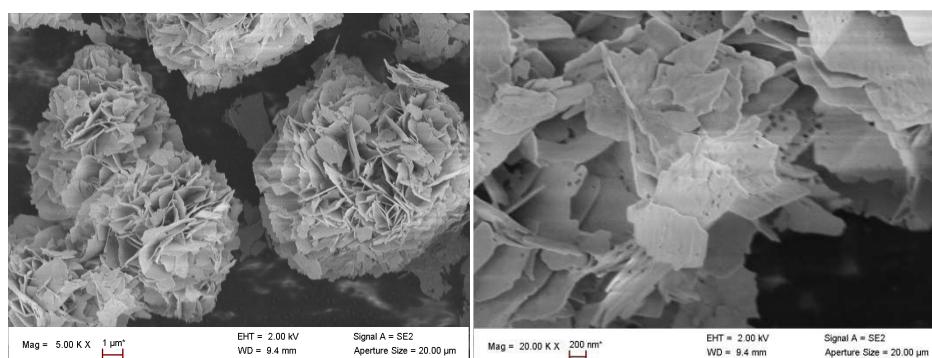


Figure IV.13 : Image MEB du précipité obtenu avec le DEG et un taux d'urée $u = 3$ puis traité thermiquement 5 min à 600°C.

Dans le cas des précipités obtenus avec l'EG et des taux d'urée u de 2, 3 ou 4 puis traités thermiquement 5 min à 600°C, les diagrammes de diffraction des rayons X (**Figure IV.14**) ont montré que le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ était pur uniquement avec un taux d'urée égal à 3. Pour des taux

d'urée inférieurs ($u = 0$ ou 2), nous avons observé la présence de $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ tandis que pour un taux d'urée de 4 , c'est la phase La_2MoO_6 qui est apparue. D'après ces résultats, il semble donc que l'urée a bien permis de favoriser la précipitation du lanthane, l'augmentation du taux d'urée permettant d'empêcher la formation de l'impureté pauvre en lanthane, $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Toutefois, un taux d'urée trop important conduit à la formation d'une impureté pauvre en molybdène, la présence d'une quantité importante d'ions hydroxydes conduisant très probablement à la stabilisation du molybdène, qui ne précipite plus que partiellement. Ces conclusions sont en accord avec les résultats obtenus lors des synthèses par voie sol gel mais également avec la nature très différente des deux précurseurs, l'acétate de lanthane et le molybdate d'ammonium.

Lors de l'utilisation de l'EG comme solvant, il faut donc ajouter de l'urée avec une concentration 3 fois supérieure à la concentration totale en lanthane et molybdène afin d'obtenir le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur. La taille des cristallites du produit pur, obtenu avec l'EG et un taux d'urée $u = 3$ puis un traitement thermiquement de 5 min à 600°C , est de l'ordre de 50 nm.

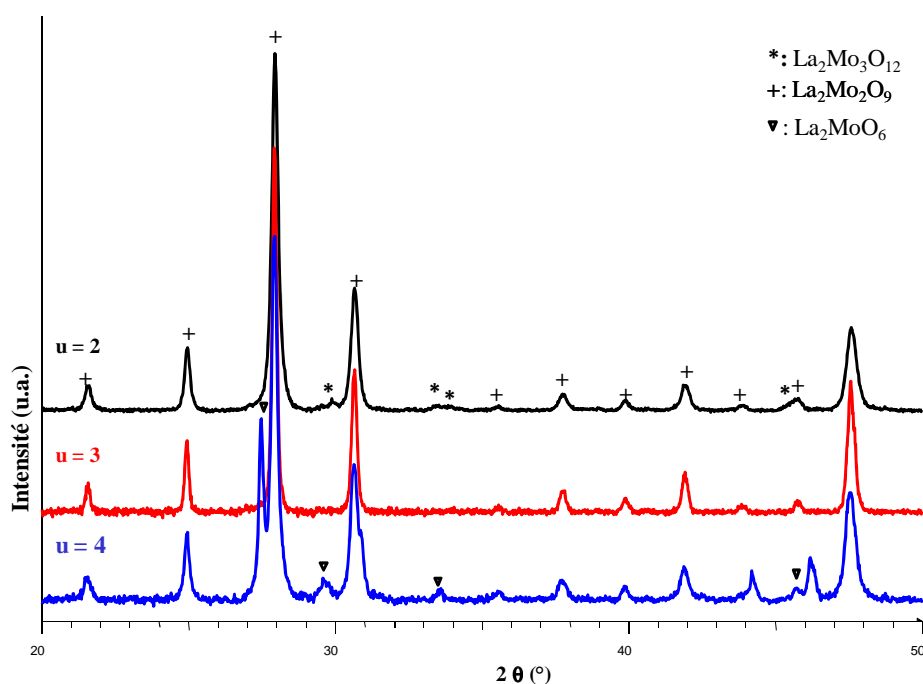


Figure IV.14 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus avec l'EG et des taux d'urée u de 2, 3 ou 4 puis traités thermiquement 5 min à 600°C .

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) (**Figure IV.15**) et en transmission (MET) (**Figure IV.16**) du produit pur ($u = 3$) permettent d'observer un changement de morphologie des particules par rapport à celles obtenues en utilisant le DEG comme solvant. Il y a formation d'amas sphériques relativement poreux et agglomérés. Ils sont constitués de grains de taille nanométrique, d'environ 50nm de diamètre. La taille de ces grains est en bon accord avec

celle déduite par diffraction des rayons X. Il semble donc que les grains qui forment les amas soient monocristallins.

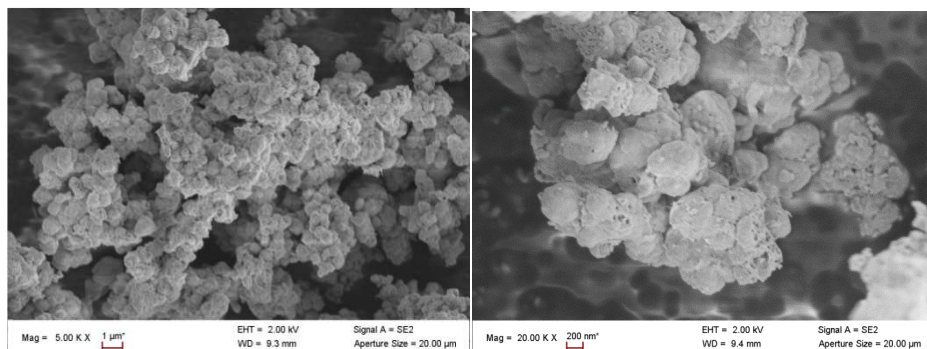


Figure IV.15 : Image MEB du précipité obtenu avec l'EG et un taux d'urée $u = 3$ puis traité thermiquement 5 min à 600°C.

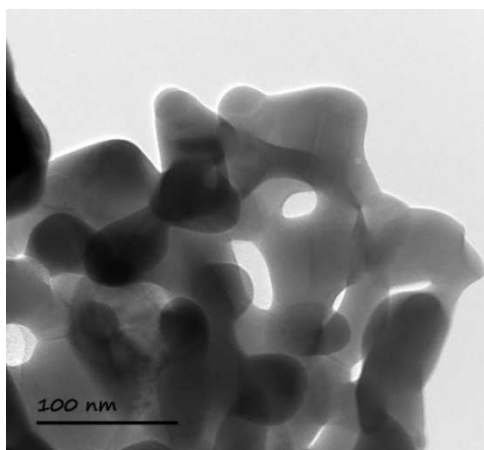


Figure IV-16 : Cliché MET du précipité obtenu avec l'EG et un taux d'urée $u = 3$ puis traité thermiquement 5 min à 600°C.

Dans la suite de ce travail, toutes les synthèses réalisées en utilisant l'EG comme solvant, ont été effectuées avec un ajout d'urée selon un taux $u = 3$.

Dans le cadre de l'utilisation du PEG ou du TEG en tant que solvant, nous avons directement testé un taux d'urée $u = 3$.

Les poudres obtenues, après traitement thermiquement de 5 min à 600°C des précipités, sont pures, d'après les diagrammes de diffraction des rayons X (**Figure IV.17**).

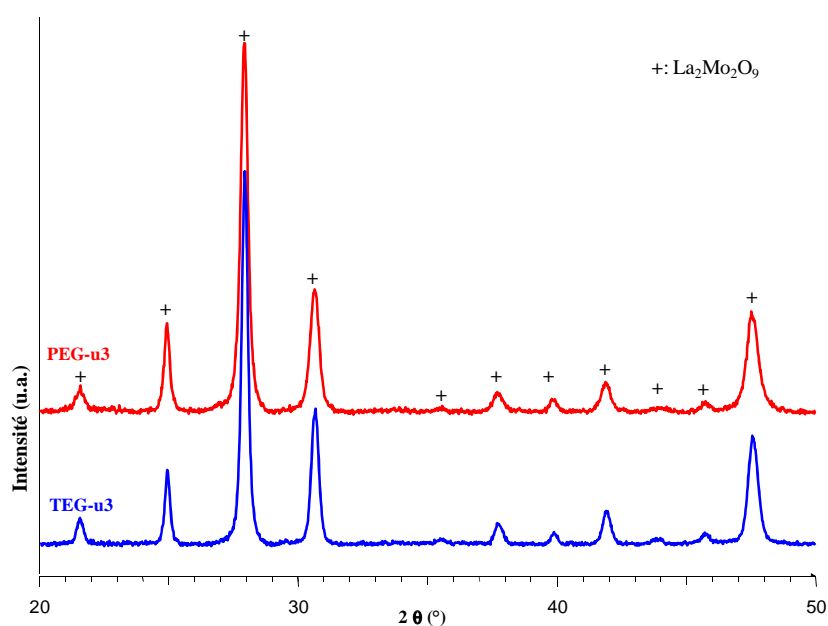


Figure IV.17 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus avec le PEG ou le TEG et un taux d'urée u de 3 puis traités thermiquement 5 min à 600°C.

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) des précipités synthétisés avec le PEG et le TEG (**Figure IV.18**) puis traités thermiquement 5 min à 600°C, montrent que les poudres obtenues avec le PG comme solvant sont constituées de fines plaquettes présentant des trous et agglomérées selon un arrangement proche de celui de roses des sables tandis que les poudres préparées avec le TEG sont constituées de particules relativement sphériques qui forment des agglomérats poreux de taille très variable (de quelques centaines de nanomètres à plusieurs micromètres).

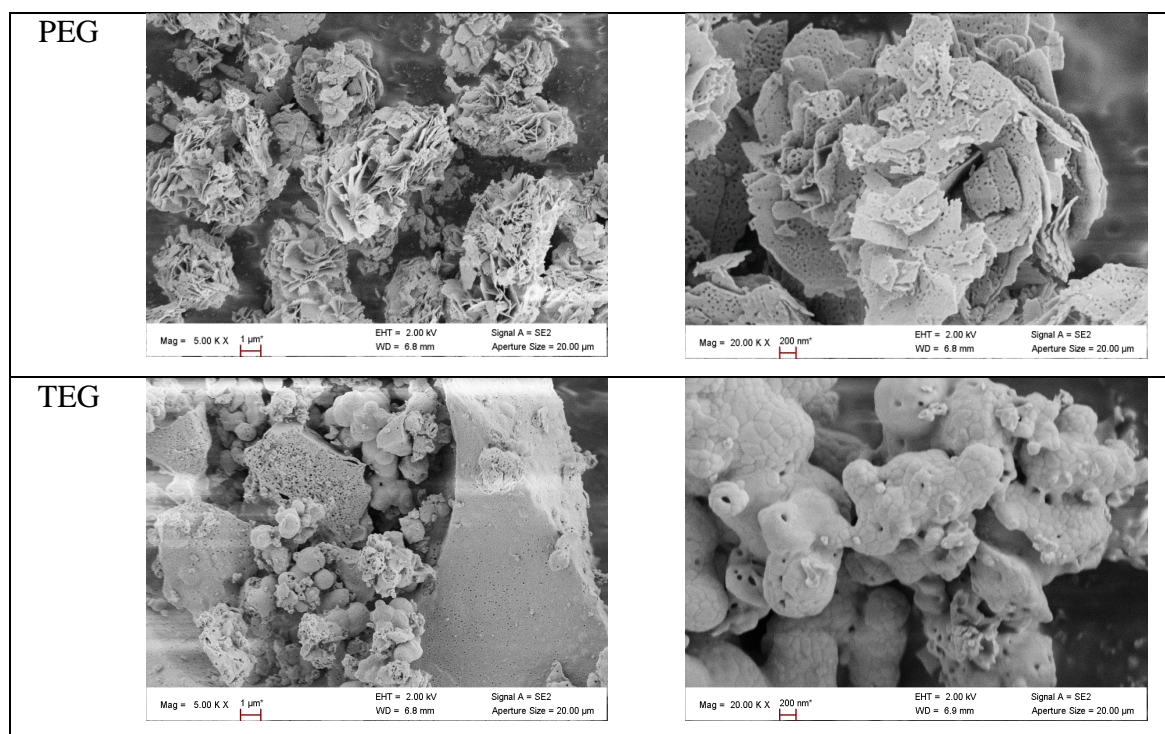


Figure IV.18 : Images MEB des précipités obtenus avec le PEG ou le TEG et un taux d'urée u de 3 puis traités thermiquement 5 min à 600°C.

L'ajout d'ions hydroxydes est donc très intéressant puisqu'il permet, pour des valeurs bien particulières ($u = 3$), d'obtenir des poudres pures quel que soit le solvant. Des poudres de forme plutôt sphérique ont été obtenues dans le cas de l'utilisation de l'EG.

Dans le cas du DEG, nous avons également obtenu des plaquettes, mais organisées cette fois sous forme de roses des sables.

2.2.5. Effet du taux d'hydrolyse.

Dans cette partie, nous avons fait varier le taux d'hydrolyse h entre 2 et 50 (**Tableau IV.6**), en choisissant le DEG et l'EG comme solvants avec $[La + Mo] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et un apport d'urée uniquement avec l'EG ($u = 3$). La durée de chauffage sous reflux a été de 3h et les précipités ont été traités thermiquement 5 min à 600°C.

Tableau IV.6 : Précipités obtenus avec différents taux d'hydrolyse avec le DEG et l'EG puis traités thermiquement 5 min à 600°C.

Solvant	Taux d'hydrolyse	Taux d'urée	Température d'ébullition mesurée (°C)	Identification des phases par DRX	Taille des particules (nm)
DEG	0	0	227	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	41
DEG	2	0	220	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	56
DEG	10	0	203	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	---
DEG	20	0	193	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	---
DEG	50	0	172	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	---
EG	0	3	192	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	50
EG	2	3	189	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	52
EG	10	3	179	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	57
EG	20	3	168	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	---
EG	50	3	154	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	---

Les poudres obtenues après traitement thermique des précipités sont pures pour des valeurs du taux d'hydrolyse, h, de 2 avec le DEG comme solvant et égales à 2 ou 10 en utilisant l'EG comme solvant, d'après les diagrammes de diffraction des rayons X (**Figure IV.19 et IV.20** respectivement). Pour des valeurs de h supérieures, une impureté riche en molybdène, $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, se forme. Sa teneur croît avec l'augmentation du taux d'hydrolyse.

L'augmentation du taux d'hydrolyse conduit, d'autre part, à une augmentation de la taille des cristallites.

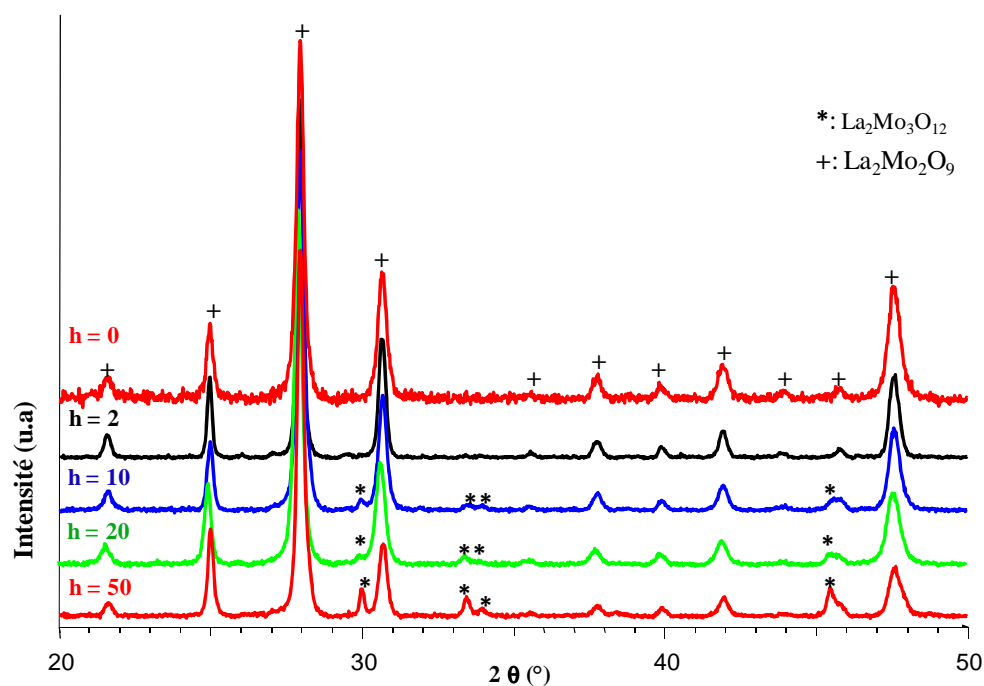


Figure IV.19 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus avec le DEG et un taux d'hydrolyse h de 0, 2, 10, 20 ou 50 puis traités thermiquement 5 min à 600°C.

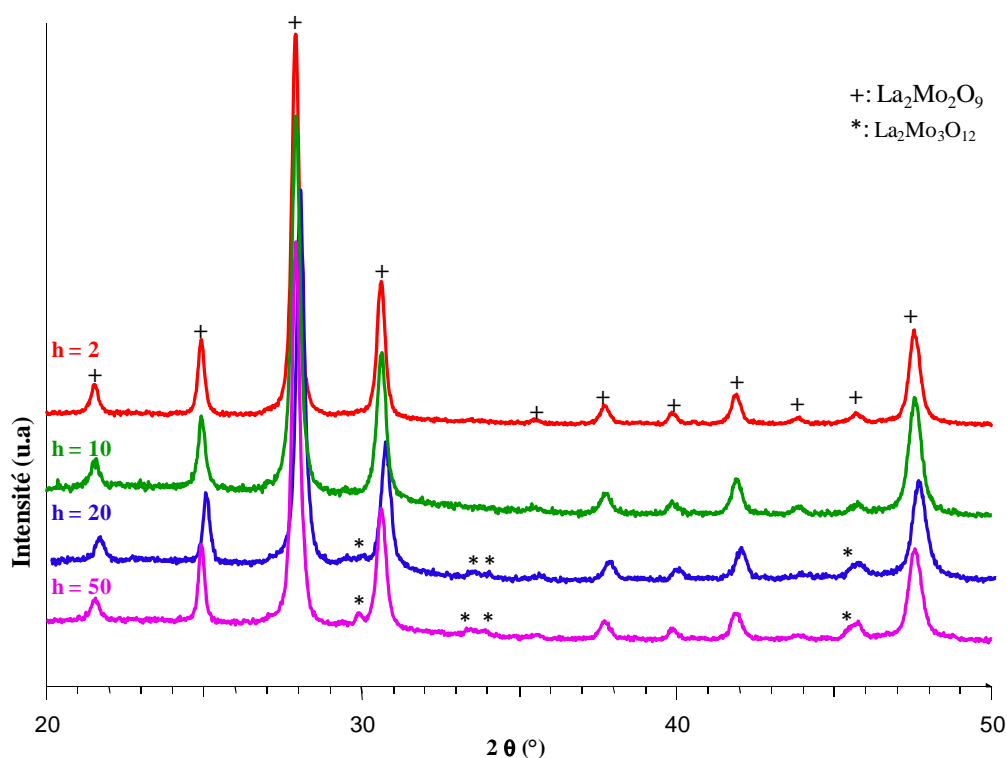


Figure IV.20 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus avec l'EG, un taux d'urée $u = 3$ et un taux d'hydrolyse h de 2, 10, 20 ou 50 puis traités thermiquement 5 min à 600°C.

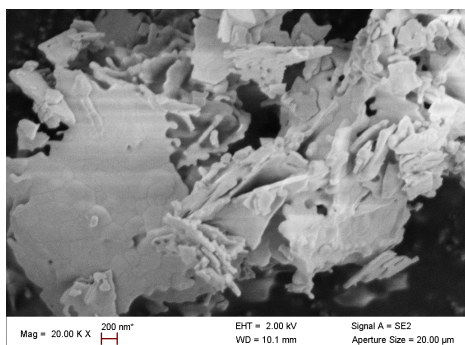
Les observations par MEB montrent que le même type de morphologie est observé avec l'EG ou le DEG (**Figure IV.21**). Toutefois, nous pouvons constater que dès un taux d'hydrolyse de 2, les plaquettes (pour le DEG) ou les agglomérats (pour l'EG) sont respectivement plus agglomérés

et denses. Une telle augmentation de l'agglomération a déjà été observée, pour la synthèse de ZnO, avec une augmentation du taux d'hydrolyse [8]. Elle pourrait être due à une augmentation des vitesses d'hydrolyse et de condensation qui conduisent à des particules plus denses.

Notons que l'apport d'eau favorise la précipitation du molybdène et/ou stabilise l'acétate de lanthane, une impureté riche en molybdène, $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, se formant. Il est possible que la baisse de la température d'ébullition liée à la présence d'eau puisse expliquer la formation de cette impureté. En effet, nous avons essayé de favoriser la germination à plus basse température en réalisant une première étape à 150°C pendant 3h avant de chauffer à la température d'ébullition, mais nous avons observé la formation de la même impureté, $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Toutefois, il est fort probable que d'autres paramètres interviennent dans la formation de l'impureté, étant donné que dans le cas du TEG, cette impureté se forme aussi alors que la température du reflux est bien plus élevée ($T_{\text{ébullition}}$ mesurée = 312°C). Il est également probable que la présence d'eau rende le milieu moins réducteur étant donné qu'après reflux le surnageant est incolore et le précipité totalement blanc contrairement à toutes les autres synthèses que nous avons effectuées, où le surnageant était marron et le précipité beige. L'apparition de cette coloration est très probablement due à la réduction partielle du molybdène, cette coloration étant déjà observée dans le cas des synthèses sol gel avec le chlorure de molybdène réduit (MoCl_5).

L'ajout d'eau semble donc avoir un effet contraire à l'ajout d'ions hydroxydes. Des taux d'hydrolyses plus importants pourraient donc probablement être utilisés en augmentant le taux d'urée afin d'observer si d'autres morphologies peuvent être obtenues. Il sera intéressant de vérifier cette hypothèse dans de futurs travaux. Toutefois, les grains formés risquent de présenter des tailles micrométriques pour des valeurs élevées du taux d'hydrolyse [11], ce qui explique que nous n'ayons pas effectué de tels tests.

DEG



EG

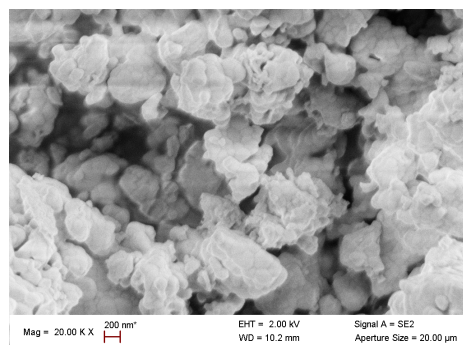


Figure IV.21 : Images MEB des précipités obtenus avec le DEG ou l'EG ($u = 3$ pour l'EG) et un taux d'hydrolyse h de 2 puis traités thermiquement 5 min à 600°.

2.2.6. Effet de la concentration des métaux [La³⁺ + Mo⁶⁺]

La concentration des sels dissous permet de contrôler la taille des particules, la taille des particules augmentant avec la concentration [6]. La stabilisation du cation dans la solution par le polyol et la capacité du polyol à inhiber la croissance diminueraient avec une proportion décroissante de polyol vis-à-vis des cations [4]. La nature du produit obtenu dépend également de la concentration du précurseur. L. Poul et al [11] ont montré que l'obtention des hydroxyacétates de Ni, Co et Zn n'est possible qu'avec des concentrations du sel métallique inférieures à 0,5 mol/l. Pour des valeurs supérieures, ils ont obtenu l'hydroxyacétate dans le cas du nickel et du cobalt, et un mélange de l'hydroxyacétate et de l'oxyde dans le cas du zinc.

Afin de déterminer l'effet de la concentration en métal [La + Mo], nous l'avons fait varier de 0,05 à 0,5 mol.L⁻¹ (**Tableau IV.7**), la durée de chauffage sous reflux étant de 3 heures. Les différentes concentrations ont été testées en utilisant tout d'abord le DEG comme solvant puis l'EG avec cette fois l'ajout d'une quantité d'urée selon un taux d'urée u égale à 3, aucun ajout d'eau n'étant réalisé dans les deux cas. Les précipités ont été traités thermiquement 5 min à 600°C.

Tableau IV.7 : Précipités obtenus avec différentes concentrations en métal [La + Mo] avec le DEG et l'EG puis traités thermiquement 5 min à 600°C.

Solvant	[La + Mo] (mol .L ⁻¹)	Taux d'urée	Identification des phases par DRX	Taille des cristallites (nm)
DEG	0,05	0	La ₂ Mo ₂ O ₉	21
DEG	0,1	0	La ₂ Mo ₂ O ₉	42
DEG	0,2	0	La ₂ Mo ₂ O ₉	41
DEG	0,3	0	La ₂ Mo ₂ O ₉	44
DEG	0,4	0	La ₂ Mo ₂ O ₉	48
DEG	0,5	0	La ₂ Mo ₂ O ₉	43
EG	0,05	3	La ₂ Mo ₂ O ₉	29
EG	0,1	3	La ₂ Mo ₂ O ₉	46
EG	0,2	3	La ₂ Mo ₂ O ₉	50
EG	0,3	3	La ₂ Mo ₂ O ₉	53
EG	0,4	3	La ₂ Mo ₂ O ₉	53
EG	0,5	3	La ₂ Mo ₂ O ₉	57

Quels que soient la concentration et le solvant (DEG ou EG), les poudres obtenues après traitement thermique du précipité sont pures d'après les diagrammes de diffraction des rayons X. La

taille des cristallites est nettement plus petite dans le cas des concentrations de métaux $[La + Mo] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, comme il peut être observé directement sur les diagrammes de diffraction des rayons X avec une largeur de pic nettement plus grande pour cette concentration (**Figure IV.22** pour le DEG et **Figure IV.23** pour l'EG). L'estimation par la formule de Scherrer, permet de constater que la taille des cristallites est environ doublée entre la concentration de 0,05 et les autres, la taille passant de 21 à plus de 40 nm avec le DEG et de 29 à plus de 50 nm avec l'EG. Notons que dans le cas ou $[La + Mo] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, l'extraction des particules par centrifugation est assez difficile et il est probable qu'une partie des particules restent en suspension, les masses de poudre obtenue étant plus faibles.

Une synthèse avec le DEG et une concentration $[La + Mo]$ égale à $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ a été effectuée pour voir s'il est possible de diminuer encore la taille des particules. Toutefois il est impossible de les séparer du DEG même en augmentant la vitesse de centrifugation à $14000 \text{ tr.min}^{-1}$. Ceci est probablement dû à la taille très fine des particules voire à une concentration trop faible qui est alors inférieure à la concentration critique de formation des germes ou insuffisante pour que les germes croissent [24].

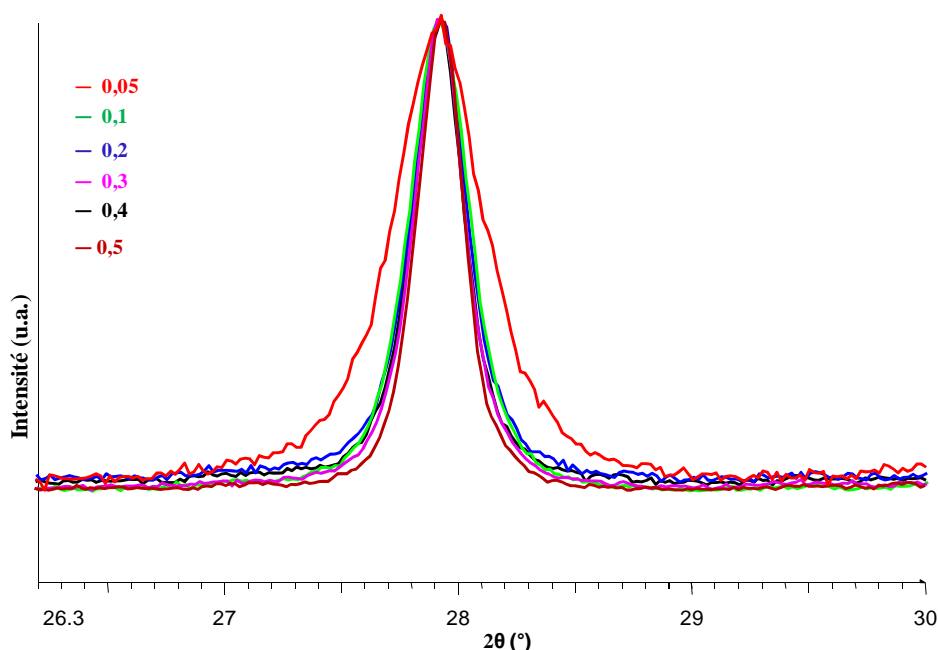


Figure IV.22 : Pic de diffraction des rayons X le plus intense (210) pour des précipités obtenus avec le DEG avec des concentrations $[La + Mo]$ de 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 et 0,5 mol.L^{-1} et un taux d'hydrolyse $h = 3$ puis traités thermiquement 5 min à 600°C .

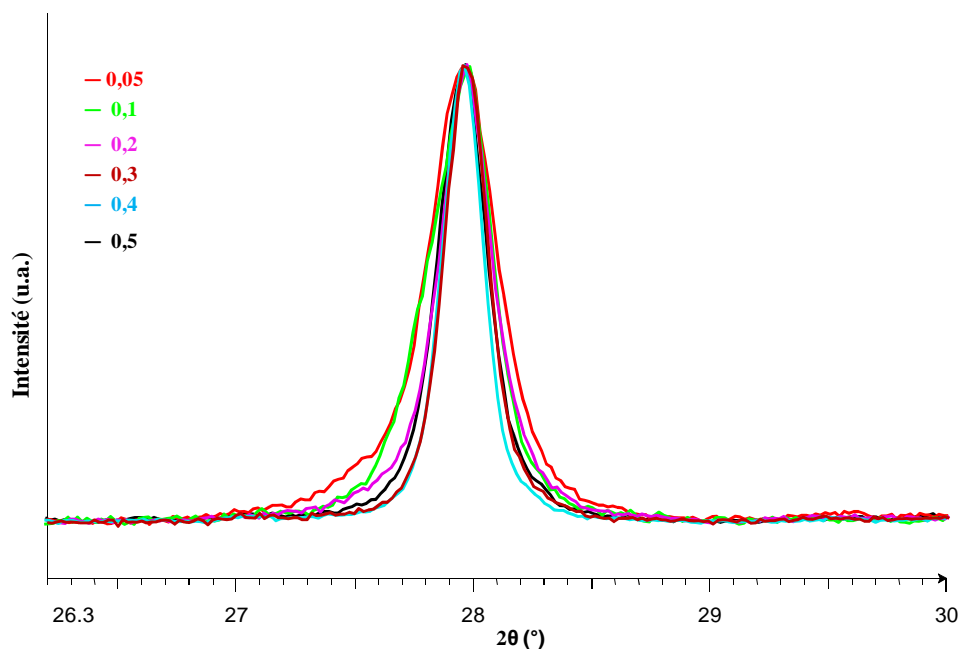


Figure IV.23 : Pic de diffraction des rayons X le plus intense (210) pour des précipités obtenus avec l'EG avec des concentrations [La + Mo] de 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 et 0,5 mol.L⁻¹ et un taux d'hydrolyse $h = 3$ puis traités thermiquement 5 min à 600°C.

Quelle que soit la concentration [La + Mo], la morphologie reste globalement similaire puisque des plaquettes ou des agglomérats de particules plutôt sphériques sont toujours observés, avec le DEG et l'EG respectivement, par microscopie électronique à balayage (**Figure IV.24**). Toutefois, comme la diffraction des rayons X l'a mis en évidence, les particules élémentaires (plaquettes ou sphères) présentent des tailles légèrement inférieures avec une concentration [La + Mo] de 0,05 mol.L⁻¹. Avec cette faible concentration, l'agglomération des poudres semble également moins importante et, dans le cas du DEG, les plaquettes ont plus tendance à s'organiser pour former des roses des sables.

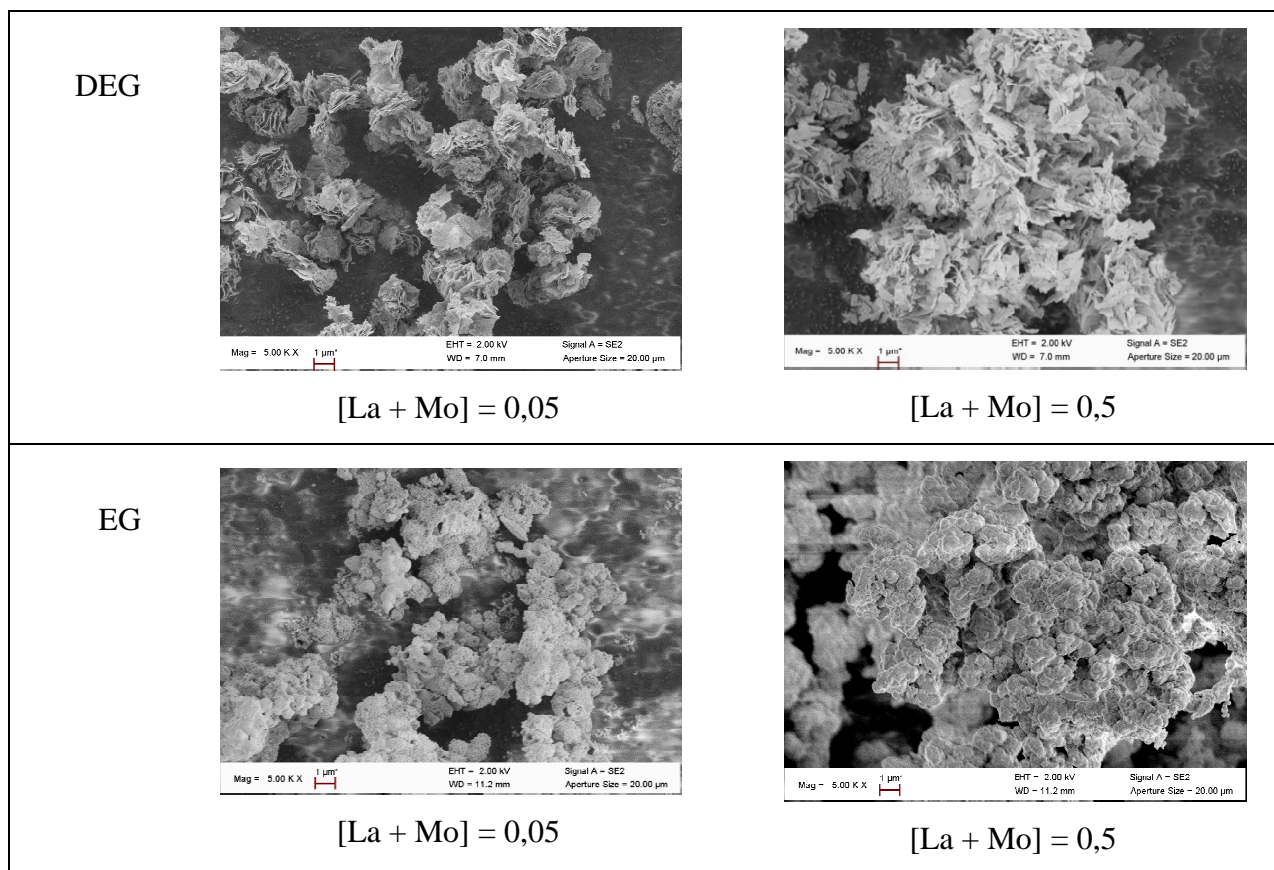


Figure IV.24 : Images MEB des précipités obtenus avec des concentrations en métal $[La + Mo]$ de 0,05 et 0,5 avec le DEG et l'EG et un taux d'urée $u = 3$ avec l'EG puis traités thermiquement 5 min à 600°C.

Lorsque que la concentration est abaissée à $[La + Mo] = 0,05 \text{ mol/L}^{-1}$, les tailles des cristallites ainsi que des agglomérats formés sont plus faibles. Il semble donc qu'une diminution de la concentration $[La + Mo]$ en dessous d'une valeur de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ conduit à une diminution des vitesses de condensation, ce qui diminue la taille des particules formées ainsi que leur agglomération.

2.2.7 Effet d'une assistance micro-ondes

Notre but était de déterminer si, lorsque la méthode de synthèse solvothermal est assistée par micro-ondes (utilisation du four CEM Mars), la pureté et la morphologie des poudres obtenues sont modifiées. Les poudres sont préparées en traitant thermiquement le précipité à, exceptionnellement ici, 500°C pendant 5 min ou 2 h. Une assistance micro-ondes a déjà été utilisée avec succès pour la synthèse d'oxydes en utilisant les polyols comme solvant pour la synthèse notamment de ZnO dopé [12].

Le protocole de synthèse consiste à dissoudre les mêmes sels précurseurs utilisés dans la synthèse par voie polyol classique (l'acétate de lanthane ($\text{La}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) et le molybdate d'ammonium déshydraté ($(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{O}_7$)) dans 15 ml de DEG ou d'EG avec une concentration $[\text{La} + \text{Mo}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Le mélange est placé dans une autoclave en téflon et chauffé à 180°C pendant 1 heure. Après refroidissement, le précipité obtenu est, comme dans la méthode classique, séparé par centrifugation et lavé plusieurs fois à l'éthanol avant d'être séché à l'étuve sous air à 60°C pendant 24h.

Les poudres obtenues après traitement thermique à 500°C pendant 5min ou 2h du précipité sont pures non seulement avec le DEG mais également avec l'EG d'après les diagrammes de diffraction des rayons X (**Figure IV.25**). La synthèse solvothermale assistée par micro-ondes est donc très intéressante car elle permet la préparation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur avec le polyol le moins toxique, à savoir l'EG, sans avoir besoin d'ajouter d'urée. La taille des cristallites, formées après un traitement thermique à 500°C pendant 2h, estimées par la formule de Scherrer varie entre 18 et 22 nm respectivement dans le DEG et l'EG.

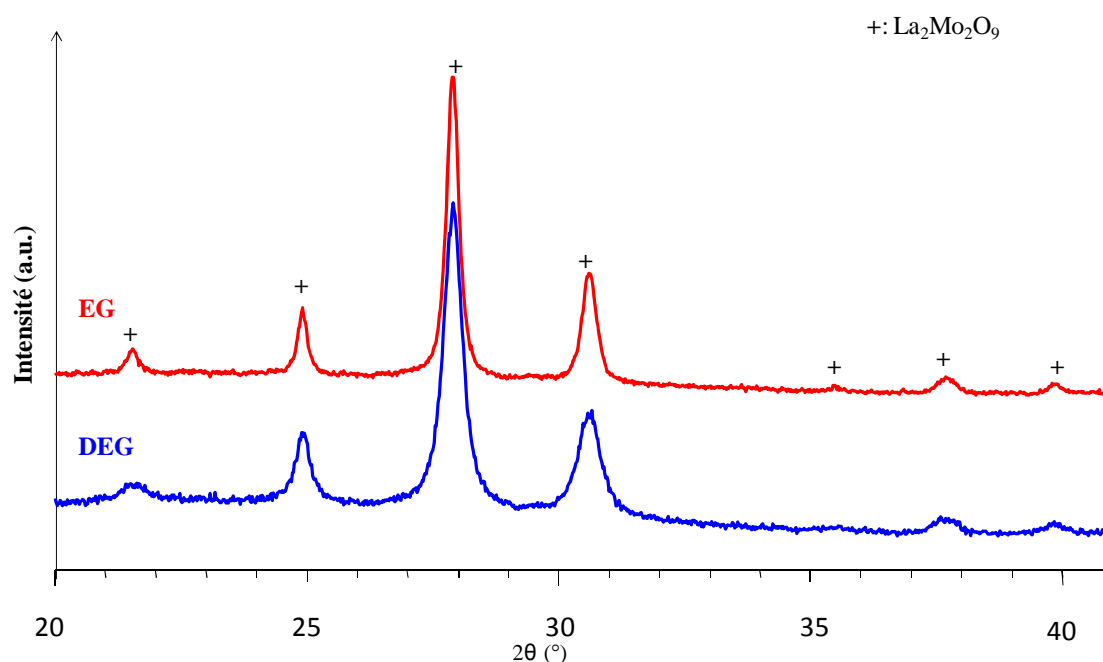


Figure IV.25 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus avec l'EG et le DEG, dans le cas du procédé polyol assisté par micro-ondes, puis traités thermiquement 2 h à 500°C .

La morphologie des poudres obtenues après des traitements thermiques du précipité de 5 min ou 2h à 500°C a été observée par MEB (**Figure IV.26**). Elle est différente de celles observées avec le procédé polyol classique. Des agglomérats présentant une porosité élevée et une taille relativement monodisperse, d'environ $1 \mu\text{m}$ de diamètre, sont observés. Des cristallites minces et

allongées ou des petites sphères sont présentes à la surface des agglomérats obtenus respectivement avec le DEG ou l'EG. Ces ensembles évoluent ensuite très fortement, pour former, après 2 h de traitement thermique à 500°C, des roses des sables. Il est possible que la formation des roses des sables résulte de la croissance des cristallites présentes à la surface des agglomérats. Le phénomène de croissance est très important ici et les roses des sables qui se forment ont des tailles bien plus importantes (environ 10 fois plus grandes) que celles des agglomérats de départ puisqu'elles atteignent une dizaine de micromètres. Une telle évolution de la morphologie et de la taille n'a pas été observée dans le cas de la méthode polyol classique. Nous pouvons également remarquer que la morphologie et son évolution lors des traitements thermiques sont similaires quel que soit le solvant, DEG ou EG.

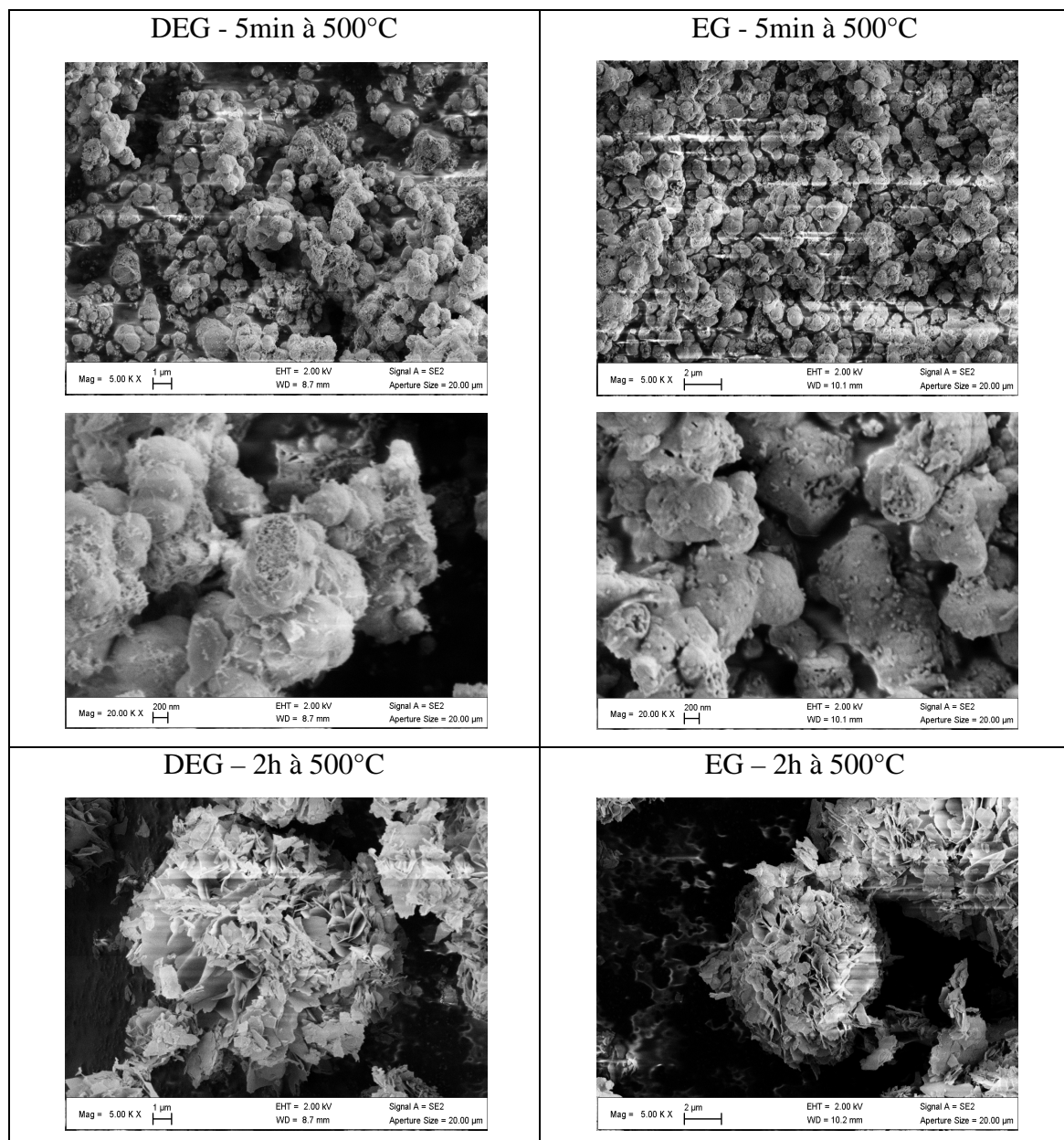


Figure IV.26 : Images MEB des précipités obtenus avec l'EG ou le DEG, dans le cas du procédé polyol assisté par micro-ondes, puis traités thermiquement 5 min ou 2 h à 500°C.

2.2.8 Effet de l'ajout de tensioactifs

Lors des différentes synthèses présentées précédemment, nous avons réussi à obtenir des poudres de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pures, avec deux morphologies différentes. Toutefois, tous les échantillons étaient agglomérés. Dans cette partie du travail, notre objectif a été de synthétiser des particules plus dispersées et avec des morphologies différentes. Nous avons testé l'effet de l'ajout de tensioactifs, ceux-ci pouvant permettre d'obtenir des particules dispersées [13]. L'ajout de PVP pour la synthèse de ZnO par le procédé polyol a notamment permis d'empêcher l'agglomération des particules [10]. De plus l'ajout de CTAB pour la synthèse des nanoparticules d'or en milieu polyol a permis d'obtenir des particules dispersées avec différentes morphologies selon la longueur de la chaîne carbonée du tensioactif [14].

Nous avons testé l'ajout de deux types de tensioactif, un non ionique : le polyvinylpolypyrrolidone (PVP) et un ionique : le dimethyl-dioctadecyl-ammonium-bromide (DDAB) en utilisant le DEG ou l'EG comme solvant. Ce choix a été fait en fonction des résultats obtenus lors des synthèses par voie sol-gel, seuls le PVP et le DDAB ayant permis d'obtenir des poudres pures.

Le protocole expérimental a consisté à dissoudre le DDAB à différentes concentrations dans un volume de 30 ml de solvant auxquels nous avons ensuite ajouté l'acétate de lanthane et le molybdate d'ammonium. Le mélange a alors été chauffé sous reflux à la température d'ébullition du solvant.

2.2.8.1. Ajout du DDAB

Le DDAB est un tensioactif cationique bicaténaire (possède deux chaînes carbonées) (**Figure IV.27**) qui a une concentration micellaire critique (cmc) très faible, d'environ $0,053 \text{ mmol.L}^{-1}$ [15-16]. Il forme des micelles soit de géométrie cône tronqué, soit de géométrie cylindrique et préférentiellement des structures en bicouches.

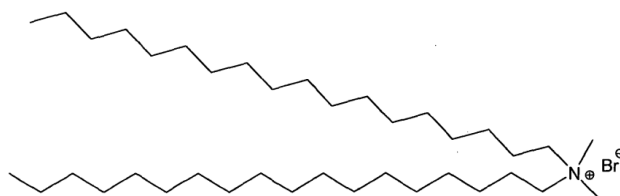


Figure IV.27 : Structure du didodecylmethylammonium bromide DDAB.

Le DDAB a été ajouté avec des concentrations supérieures à la cmc (entre $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ et 5 mmol.L^{-1}) en utilisant soit le DEG soit l'EG comme solvant, avec $[\text{La} + \text{Mo}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ (**Tableau IV.8**). Les précipités, obtenus avec différentes concentrations de DDAB, ont été traités thermiquement 5 min à 600°C .

Les poudres obtenues sont dans certains cas pures, mais pas selon une évolution régulière de la concentration en DDAB, d'après les diagrammes de diffraction des rayons X (**Figures IV.28** avec le DEG et **IV.29** avec l'EG). Avec le DEG nous observons la formation de poudres de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pures avec des concentrations en DDAB égales à 0,5, 2, 3 et 5 mmol.L^{-1} . Cependant, avec des concentrations de 1 et 4 mmol.L^{-1} , nous observons la présence de $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Avec l'EG nous constatons la formation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur avec des concentrations de DDAB égales à 2, 4 et 5 mmol.L^{-1} tandis que la phase $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ est également présente dans la poudre avec une concentration de DDAB égale à 0,5 mmol.L^{-1} et la phase La_2MoO_6 avec des concentrations de DDAB égales à 1 et 3 mmol.L^{-1} .

L'apparition de ces impuretés est difficile à expliquer sans réaliser une étude complexe par diffusion centrale des rayons X afin de déterminer s'il y a apparition de différentes organisations des micelles du tensioactif jusqu'à notamment la formation de cristaux liquides de tensioactif, les concentrations de DDAB étant supérieures à la cmc. Il est également possible qu'il y ait des échanges entre les contre-ions Br^- du tensioactif et les précurseurs (sels) que nous utilisons, en fonction de la concentration en DDAB.

Tableau IV.8 : Précipités obtenus avec différentes concentrations en DDAB avec le DEG et l'EG puis traités thermiquement 5 min à 600°C.

Solvant	[DDAB] (mmol.L^{-1})	[urea]/[La+Mo]	Identification des phases par DRX	Taille des particules (nm)
DEG	0,5	0	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	32
DEG	1	0	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	---
DEG	2	0	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	43
DEG	3	0	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	41
DEG	4	0	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	---
DEG	5	0	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	40
EG	0,5	3	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	---
EG	1	3	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{MoO}_6$	---
EG	2	3	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	48
EG	3	3	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{La}_2\text{MoO}_6$	---
EG	4	3	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	45
EG	5	3	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	47

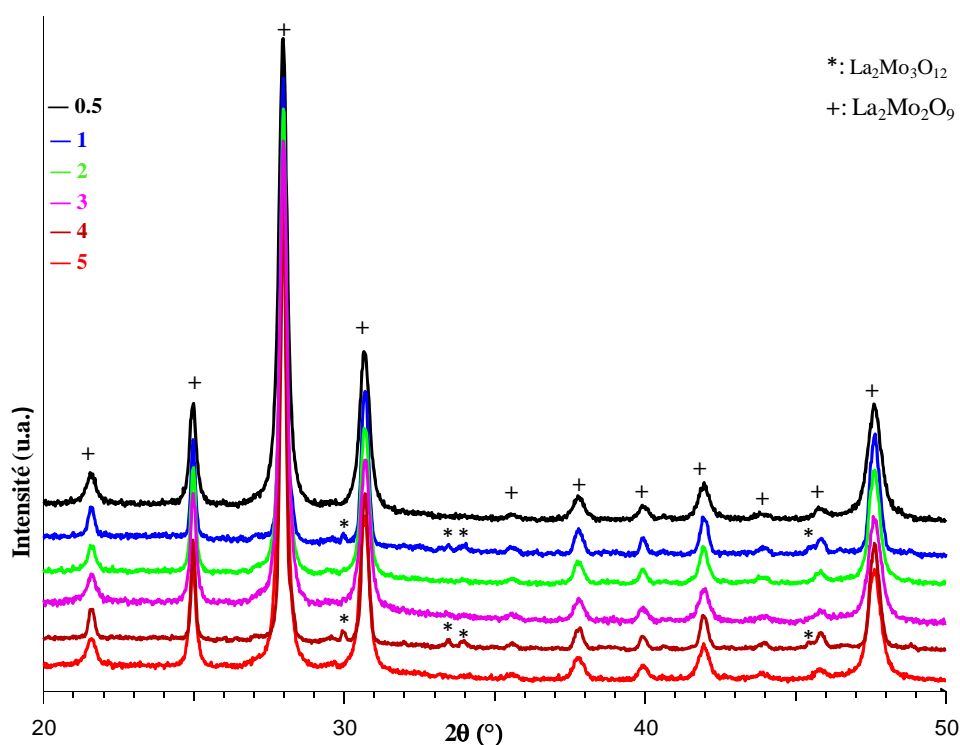


Figure IV.28 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus avec le DEG, avec des concentrations en DDAB de 0,5, 1, 2, 3, 4 ou 5 mmol.L⁻¹, puis traités thermiquement 5 min à 600°C.

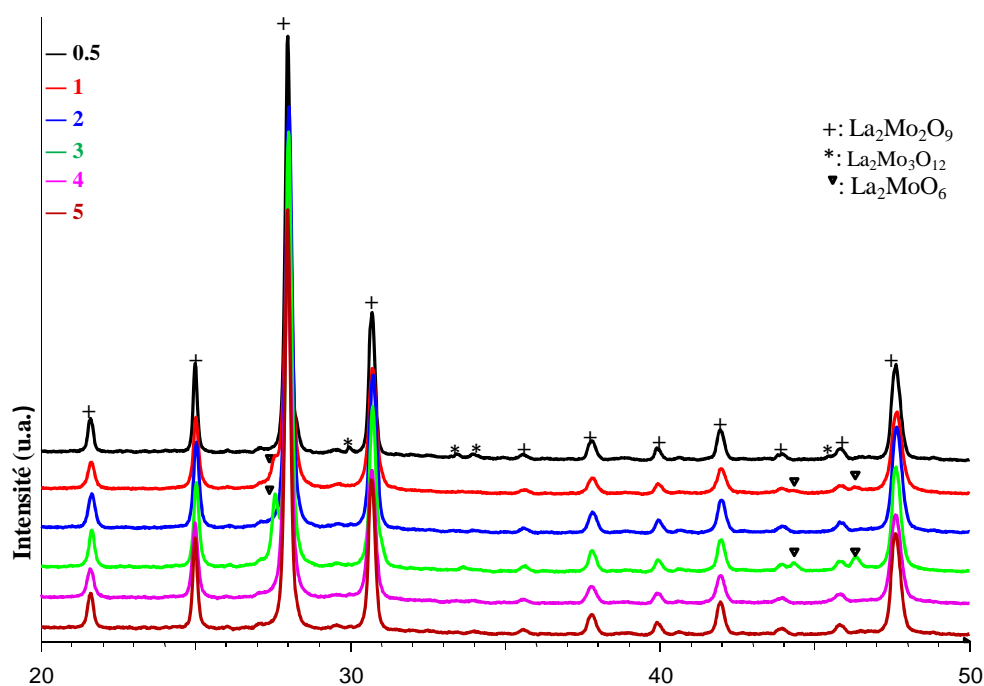


Figure IV.29 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus avec l'EG, avec des concentrations en DDAB de 0,5, 1, 2, 3, 4 ou 5 mmol.L⁻¹, puis traités thermiquement 5 min à 600°C.

Afin de déterminer l'influence de l'ajout de DDAB sur la morphologie des particules, les échantillons ont été observés par microscopie électronique à balayage. L'ajout de tensioactif conduit à une légère modification de la morphologie (**Figure IV.30**) mais la forme des particules qui s'agglomèrent reste la même en fonction du polyol. Avec le DEG, nous observons toujours des particules sous forme de plaquettes très fines mais qui présentent des trous assez importants et qui s'organisent davantage sous forme de roses des sables, ces dernières semblant un peu moins agglomérées. Avec l'EG, les particules sont toujours sphériques mais les agglomérats qu'elles forment sont moins denses, ce phénomène étant bien plus marqué avec une concentration en DDAB de 2 mmol.L⁻¹ qu'avec une concentration de 5 mmol.L⁻¹.

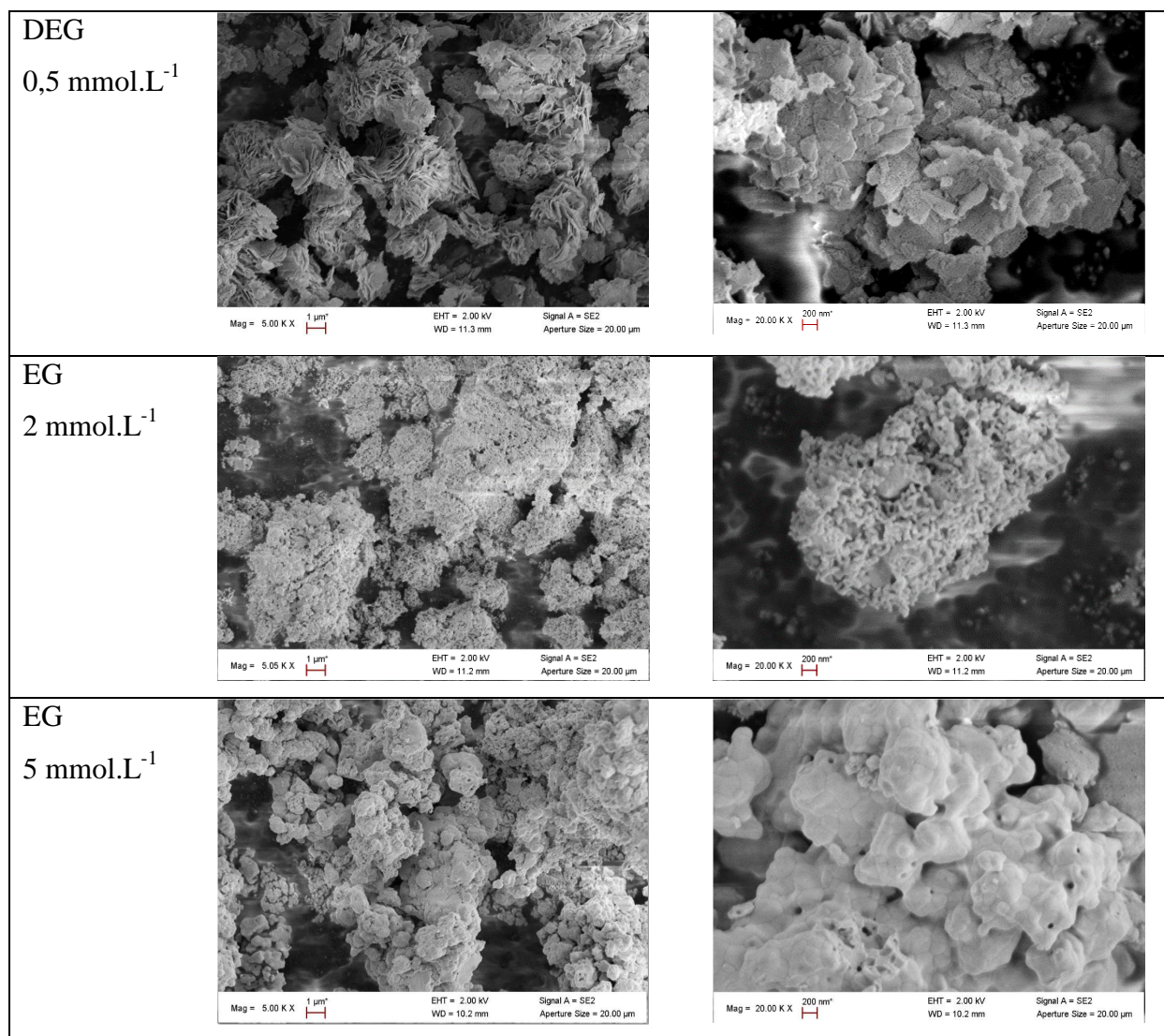


Figure IV.30 : Images MEB des précipités obtenus avec des concentrations en DDAB de 0,5 mmol.L⁻¹ avec le DEG et de 2 ou 5 mmol.L⁻¹ avec l'EG, puis traités thermiquement 5 min à 600°C.

Les observations par microscopie électronique en transmission (MET) ont également été réalisées (**Figure IV.31**). Nous pouvons constater que les particules, relativement sphériques, qui sont obtenues avec l'EG sont constituées de plusieurs domaines d'environ 50 à 100nm.

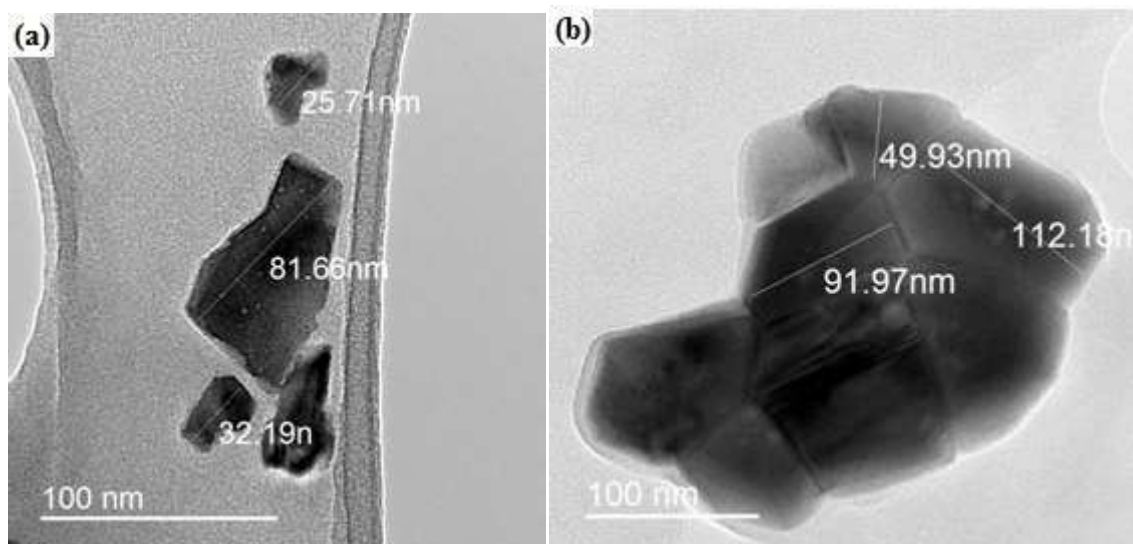


Figure IV.31 : Cliché MET de a) **DEG-DDAB(0.5)** et b) **EG-ur3-DDAB(5)** traités thermiquement à 600°C pendant 5min.

2.2.8.2. Ajout du PVP

Le PVP est un tensioactif non ionique soluble dans l'eau et plusieurs solvants organiques tels que les alcools et les polyalcools. Il est constitué par le monomère de N-vinylpyrrolidone (**Figure IV.32**) et possède une large gamme de poids moléculaires. Le PVP peut former des complexes avec les cations présents dans le mélange réactionnel, ce qui permet d'empêcher l'agglomération des particules [10].

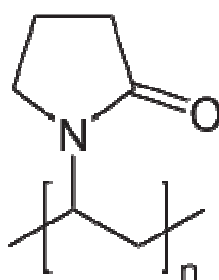


Figure IV.32 : Structure du polyvinylpyrrolidone PVP.

Le PVP a été ajouté avec des concentrations de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ou $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en utilisant soit le DEG soit l'EG comme solvant, avec $[\text{La} + \text{Mo}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ (**Tableau IV.9**). Les précipités, obtenus ont été traités thermiquement à 600°C pendant 5 min. Quelles que soient les conditions de synthèse, une impureté, $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, se forme en plus du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ d'après les

diagrammes de diffraction des rayons X, avec le DEG (**Figure IV.33**) et avec l'EG (**Figure IV.34**). La quantité d'impureté est d'autant plus grande que la concentration est élevée.

Tableau IV.9 : Précipités obtenus avec différentes concentrations en PVP avec le DEG et l'EG puis traités thermiquement 5 min à 600°C.

Solvant	[PVP] (mmol.L ⁻¹)	[urea]/[La+Mo]	Identification des phases par DRX
DEG	2	0	La ₂ Mo ₂ O ₉ + La ₂ Mo ₃ O ₁₂
DEG	4	0	La ₂ Mo ₂ O ₉ + La ₂ Mo ₃ O ₁₂
EG	2	3	La ₂ Mo ₂ O ₉ + La ₂ Mo ₃ O ₁₂
EG	4	3	La ₂ Mo ₂ O ₉ + La ₂ Mo ₃ O ₁₂

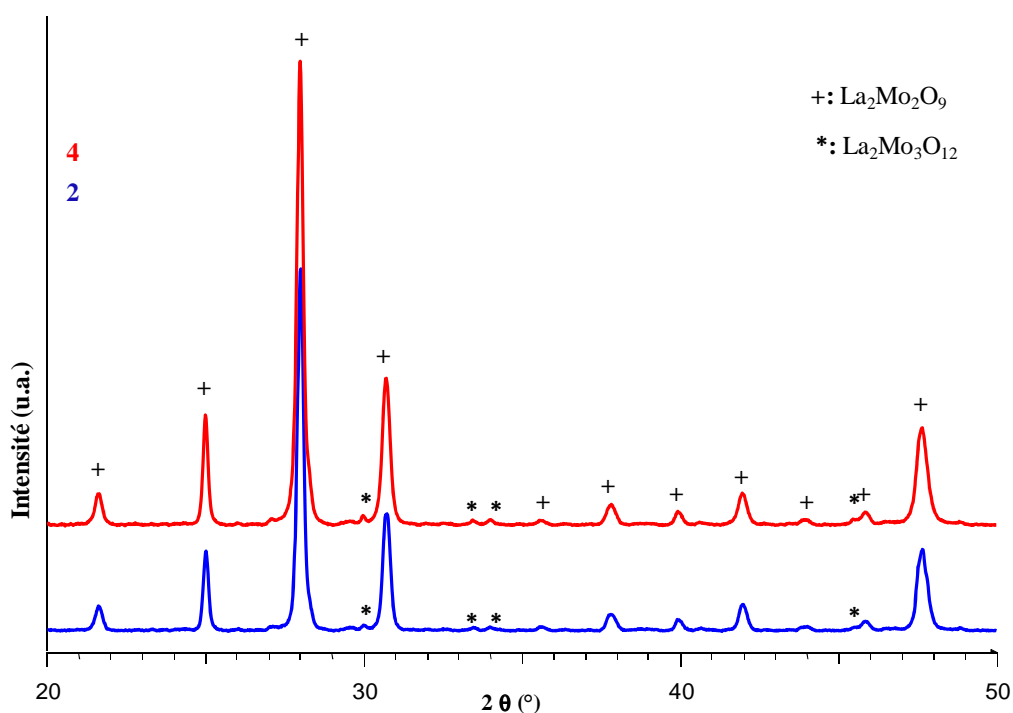


Figure IV.33 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus avec le DEG, avec des concentrations en PVP de 2 ou 4 mmol.L⁻¹, puis traités thermiquement 5 min à 600°C.

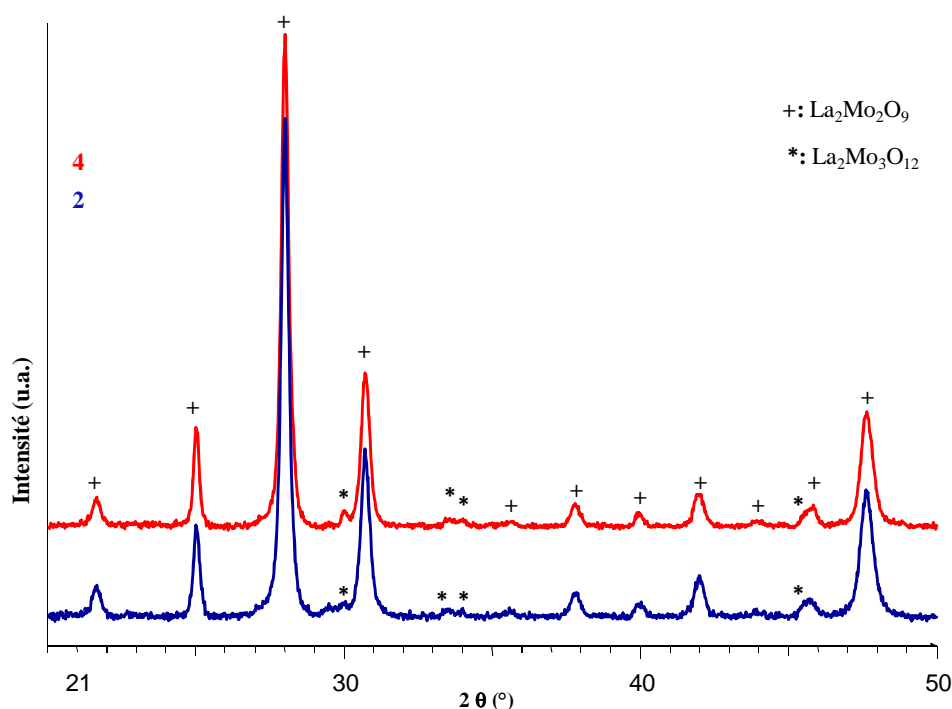


Figure IV.34 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités obtenus avec le EG, avec des concentrations en PVP de 2 ou 4 mmol.L⁻¹, puis traités thermiquement 5 min à 600°C.

L'ajout de DDAB a permis de réduire légèrement l'agglomération des particules. La morphologie des agglomérats formés, est quant à elle assez similaire à celles obtenues sans tensioactif.

L'apparition d'impuretés se fait selon des concentrations aléatoires avec le DDAB et pour l'ensemble des concentrations testées avec le PVP. Il sera donc intéressant, dans un travail ultérieur de comprendre ce phénomène afin de pouvoir améliorer encore la dispersion des particules.

2.3. Effet des différents paramètres de synthèse sur la surface spécifique

L'effet des différents paramètres de synthèse par voie polyol a été étudié non seulement dans le but d'obtenir différentes morphologies, mais également de préparer des poudres présentant des surfaces spécifiques élevées. En effet, le composé La₂Mo₂O₉ présente une grande activité catalytique de conversion du propane, très proche de celle du Nickel, à savoir 79% de conversion à 600°C (98% pour le nickel), comme l'ont montré Jacquens *et al.* [25]. Le contrôle de la surface spécifique est donc crucial pour la mise en œuvre de dispositifs de catalyse.

La surface spécifique des poudres pures a été mesurée selon la méthode BET afin de déterminer l'influence des différents paramètres de synthèse que nous avons testés (**Tableau IV.9**).

L'augmentation de la température et de la durée de traitement thermique du précipité conduit à une diminution de la surface spécifique, la taille des particules et cristallites qui les constituent augmentant. L'avantage du procédé polyol, vis-à-vis du procédé sol-gel, est qu'il nous

permet ici d'avoir des produits purs vers 500°C et donc de conserver une taille des particules la plus faible possible, ce qui permet d'obtenir des poudres avec des surfaces spécifiques de 25 m².g⁻¹ avec le DEG, selon le procédé classique. Des valeurs et évolutions similaires ont été obtenues par la méthode citrates [18]. Les surfaces spécifiques obtenues après des traitements thermiques à 500 ou 600°C sont nettement supérieures à celles des poudres de La₂Mo₂O₉ synthétisé par voie solide, la surface spécifique de ces dernières étant d'environ 0,01 m².g⁻¹.

La surface spécifique dépend fortement de la morphologie des poudres. Pour les particules sous forme de plaquettes, nous avons mesuré des surfaces spécifiques plus élevées par rapport aux particules sphériques. Ainsi, les poudres, synthétisées en utilisant le DEG comme solvant et en traitant thermiquement le précipité 5 min à 600°C, sont constituées de plaquettes et possèdent une surface spécifique de 16 m².g⁻¹. Par contre, les particules sphériques obtenues en utilisant l'EG comme solvant avec un ajout d'urée ($u = 3$) ont, après un même traitement thermique, une surface spécifique plus faible, de l'ordre de 6 m².g⁻¹. Une taille légèrement inférieure des cristallites avec le DEG, ne peut expliquer une telle différence à la vue de l'ensemble des valeurs des surfaces spécifiques obtenues comparativement aux tailles de cristallites. Ceci est dû au fait que les particules formées sont très agglomérées, surtout dans le cas des sphères, et que plusieurs cristallites semblent constituer les sphères. Rappelons que, dans le cas des plaquettes, qui sont nettement moins agglomérées, la taille des cristallites correspond à l'épaisseur des plaquettes. Les plaquettes sont constituées d'un ensemble de cristallites mais cette configuration, sous forme de plaquettes, permet de conserver une bien plus grande surface de contact. L'utilisation du PG et du TEG, qui conduisent respectivement à la formation de plaquettes et de sphères (très agglomérées), conforte l'influence de la morphologie globale des poudres sur la surface spécifique.

L'apport d'ions hydroxydes, semble conduire à une légère diminution de la surface spécifique. Cette légère baisse est peut être liée à une organisation des plaquettes sous forme de rose des sables lors de l'ajout d'ions hydroxydes.

L'apport d'eau conduit à une diminution de la surface spécifique, aussi bien avec le DEG que l'EG. La diminution de la surface spécifique avec l'EG malgré une diminution de la taille des cristallites vient du fait que les particules sont plus agglomérées et constituées de plusieurs cristallites.

La variation de la surface spécifique en fonction de la concentration des métaux est différente selon le polyol (DEG ou EG). Dans le cas du DEG, son évolution est l'inverse de celle de la taille des cristallites. En effet, les plaquettes qui sont constituées des cristallites de plus petites tailles ont les surfaces spécifiques les plus élevées. Ainsi, la surface spécifique de la poudre obtenue avec une concentration en métaux $[La + Mo] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et un traitement thermique du précipité de 5 min à 600°C est de 24 m².g⁻¹ tandis que la taille des cristallites est de 21 nm. Pour des

concentrations [La+Mo] supérieures, la surface spécifique est inférieure (comprise entre 7 et 16 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) avec une taille des cristallites d'une quarantaine de nm. Dans le cas où l'EG est utilisé comme solvant, la surface spécifique reste sensiblement la même (entre 3 et 6 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) bien que la taille des cristallites soit nettement inférieure aux autres (30 nm au lieu d'une cinquantaine de nm) pour une concentration $[\text{La} + \text{Mo}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. L'abaissement de la concentration $[\text{La} + \text{Mo}]$ à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ permet donc, en utilisant le DEG comme solvant, d'obtenir la plus grande surface spécifique en utilisant le procédé polyol classique et en traitant thermiquement le précipité 5 min à 600°C .

En ce qui concerne l'influence de la méthode de synthèse, nous pouvons constater que les poudres obtenues avec une assistance micro-ondes ont des surfaces spécifiques plus élevées, surtout dans le cas de l'utilisation de l'EG comme solvant. Ainsi, avec le DEG, la poudre préparée selon le procédé polyol assisté par micro-ondes, et un traitement thermique de 5 min à 500°C possède une surface spécifique de $36 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, tandis qu'elle est de $25 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ avec le procédé polyol classique, pour un même traitement thermique. L'augmentation de la surface spécifique est, dans les mêmes conditions de traitement thermique, d'autant plus marquée avec l'EG, la surface spécifique étant triplée (de 7 à $23 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Après un traitement de 2h à 500°C , la formation de roses des sables de bien plus grande taille et une augmentation de la taille des cristallites sont observées. Elles sont accompagnées d'une diminution de la surface spécifique, qui reste toutefois 4 fois plus grande, par rapport à la voie classique, dans le cas de l'EG.

L'ajout de DDAB permet d'augmenter légèrement la surface spécifique des poudres. La faible augmentation est probablement due au fait que l'agglomération des poudres ne diminue que peu avec l'ajout de DDAB.

D'après l'ensemble de ces résultats, il semble que les facteurs influençant le plus la surface spécifique sont la concentration, lorsqu'elle est très faible, dans le cas du DEG et la morphologie, via l'utilisation de différents solvants, tel que le DEG, qui favorise la formation de plaquettes et une plus grande surface spécifique. L'augmentation de la surface spécifique semble, comme généralement observé, liée à une diminution de l'agglomération des particules. Il serait donc intéressant de pouvoir réduire davantage l'agglomération des particules mais cela semble assez difficile par ajout de tensioactif suite à l'apparition très rapide d'impuretés.

Tableau IV.9 : Effet des différents paramètres de synthèse (température de traitement thermique pendant 5 min (sauf indication dans le tableau), T_{TT} , concentration [La + Mo], taux d'hydrolyse, h , taux d'urée, u , et concentration en DDAB, C_{DDAB}) sur la surface spécifique S_{BET} .

Paramètres		Solvant	T _{TT} (°C)	[La+Mo] (mol.L ⁻¹)	h	<i>u</i>	C _{DDAB}	Taille (nm)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)
Température de traitement thermique		DEG	500	0,2	0	0	0	23	25
			500-2h	0,2	0	0	0	34	17
			600	0,2	0	0	0	41	16
			600-2h	0,2	0	0	0	46	9
			950	0,2	0	0	0	143	0,8
Nature du solvant	plaquettes	DEG	600	0,2	0	0	0	41	16
	sphères	EG	600	0,2	0	3	0	50	6
Changement de morphologie	plaquettes	PG	600	0,2	0	3	0	46	10
	sphères	TEG	600	0,2	0	3	0	52	4
Ajout d'ions hydroxydes		DEG	600	0,2	0	0	0	41	16
			600	0,2	0	1	0	29	15
			600	0,2	0	2	0	43	9
			600	0,2	0	3	0	35	11
Taux d'hydrolyse		DEG	600	0,2	0	0	0	41	16
			600	0,2	2	0	0	56	8
		EG	600	0,2	0	3	0	50	6
			600	0,2	2	3	0	32	4
			600	0,2	10	3	0	27	1
Concentration des métaux [La + Mo]		DEG	600	0,05	0	0	0	21	24
			600	0,1	0	0	0	42	11
			600	0,2	0	0	0	41	16
			600	0,3	0	0	0	44	12
			600	0,4	0	0	0	48	7
			600	0,5	0	0	0	43	16
		EG	600	0,05	0	3	0	29	6
			600	0,1	0	3	0	46	3
			600	0,2	0	3	0	50	6
			600	0,3	0	3	0	53	5
			600	0,4	0	3	0	53	3
			600	0,5	0	3	0	57	5

Paramètres		Solvant	T _{TT} (°C)	[La+Mo] (mol.L ⁻¹)	h	u	C _{DDAB}	Taille (nm)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)
Méthode de synthèse	classique	DEG	500	0,2	0	0	0	23	25
			500-2h	0,2	0	0	0	34	17
	micro-ondes		500	0,2	0	0	0	18	36
			500-2h	0,2	0	0	0	25	23
	classique	EG	500	0,2	0	3	0	41	7
			500-2h	0,2	0	3	0	52	5
	micro-ondes		500	0,2	0	0	0	22	23
			500-2h	0,2	0	0	0	31	19
Ajout de DDAB		DEG	600	0,2	0	0	0	41	16
			600	0,2	0	0	0,5	32	28
			600	0,2	0	0	2	43	16
			600	0,2	0	0	3	41	16
			600	0,2	0	0	5	40	18
		EG	600	0,2	0	3	0	50	6
			600	0,2	0	3	2	48	7
			600	0,2	0	3	4	45	8
			600	0,2	0	3	5	47	7

2.4. Conclusion

Les conditions adéquates d'obtention de poudre de La₂Mo₂O₉ pure, par la méthode d'hydrolyse forcée en milieu polyol, a été déterminée. La température minimale de traitement thermique du précipité obtenue dans le DEG a été fixée (5min à 500°C). La poudre obtenue présente des domaines nanocristallins ainsi qu'une surface spécifique élevée.

Nous avons démontré qu'une augmentation de la température et de la durée de traitement thermique entraine systématiquement une augmentation de la taille des cristallites de 23 à 143 nm. Notons que des analyses complémentaires (spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, spectrométrie de masse couplée à une thermogravimétrie et analyse thermique différentielle) ont toutefois semblé indiquer que quelques groupements, des carbonates, étaient encore présents. Un traitement thermique à une température légèrement plus élevée (550°C) semble plus effectif. L'observation des poudres par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré la formation de plaquettes polycristallines très fines (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur).

Dans le but de faire varier la morphologie des particules, nous avons utilisé d'autres solvants polyol, à savoir l'EG, le PEG et le TEG. Toutefois, avec ces 3 polyols, le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est obtenu comme phase majoritaire avec une impureté riche en molybdène, $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. En rendant le milieu plus alcalin par l'ajout de l'urée, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a pu être obtenu pur. Des plaquettes ont été obtenues avec le PEG, tandis que des agglomérats de sphères ont été observés avec l'EG et le TEG. L'ajout d'urée a également été effectué lors de synthèses avec le DEG mais l'évolution de la morphologie n'a pas été très importante, hormis une organisation des plaquettes en roses des sables.

Les effets du taux d'hydrolyse, h , et de la concentration $[\text{La} + \text{Mo}]$ ont également été déterminés. La morphologie globale des poudres n'a été que peu modifiée. Toutefois, dans le cas de l'utilisation du DEG avec une concentration $[\text{La} + \text{Mo}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, la surface spécifique a été quasiment doublée, les plaquettes formées semblant un peu moins agglomérées.

Dans le but d'étudier l'influence de la méthode de synthèse, nous avons testé la synthèse polyol assistée par micro-ondes. Les quatre polyols ont été utilisés (DEG, EG, PG et TEG) et des poudres pures ont été obtenues, sans aucun ajout d'urée. Les surfaces spécifiques ont été déterminées selon la méthode BET, variant de 23 à $36 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ après un traitement thermique de 5 min à 500°C , contre 7 à $25 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ par le procédé polyol classique.

D'autre part, afin d'améliorer la dispersion des particules, des ajouts de tensioactif (DDAB ou de PVP) ont été effectués. Les mesures de la surface spécifique ont montré qu'en utilisant le DEG comme solvant, l'ajout de DDAB semble permettre de légèrement augmenter la surface spécifique.

3. Synthèse et caractérisation de films minces

Les principales applications possibles des composés LAMOX se situent dans le domaine des piles à combustible tout solide ou des membranes à oxygène. La mise en œuvre de tels dispositifs nécessite d'être capable de réaliser des films minces, denses (en tant qu'électrolyte ou membrane à l'oxygène) ou poreux (en tant qu'anode). Nous avons donc tenté, dans cette partie, de réaliser des couches minces de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à partir de sols ou suspensions réalisés par le procédé polyol.

3.1. Protocole d'élaboration de couches minces par le procédé polyol.

Les deux techniques les plus classiques pour fabriquer des couches minces sont le trempage (dip-coating) et la centrifugation (spin-coating). L'intérêt majeur de ces techniques réside dans la possibilité de contrôler les épaisseurs des films déposés, en faisant varier la vitesse du substrat à pression ambiante et à température contrôlée (voir chapitre II).

La synthèse de films constitués de grains fins d'oxydes, par hydrolyse forcée en milieu polyol, se produit selon trois étapes distinctes [26-27]:

- Préparation d'un sol de particules d'oxydes en milieu polyol
- Ajustement de la viscosité du sol par ajout d'un solvant à bas point d'ébullition
- Dépôt sur un substrat

Généralement, il s'agit de chauffer comme précédemment dans un ballon tricol, sous reflux et sous agitation, une solution de sels métalliques dans un solvant polyol. A l'ébullition le mélange est maintenu à reflux pendant quelques minutes puis est rapidement refroidi pour éviter la précipitation de la poudre d'oxyde. Le sol obtenu est mélangé à un solvant à bas point d'ébullition, l'éthanol par exemple, dans des proportions optimisées afin d'obtenir des dépôts fins et uniformes.

3.2. Synthèse de films minces de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Dans ce travail, des films minces ont été réalisés par trempage et centrifugation, avec des substrats en silicium orienté.

3.2.1. Synthèse selon le protocole polyol classique

Une suspension de particules a été préparée dans l'éthyléneglycol, qui est le solvant polyol le moins toxique, dans les mêmes conditions que celles du paragraphe 2.1, avec notamment l'ajout d'urée ($u=3$). Cette suspension, une fois refroidie, a été soit directement déposée par spin coating, soit préalablement diluée avec de l'éthanol selon des facteurs de dilution de 2, 4 ou 6. L'ajout d'éthanol a été effectué dans le but d'obtenir une suspension dont le solvant est plus volatil.

Afin de réaliser le dépôt, trois gouttes de cette suspension ont été déposées sur un substrat de silicium poli. Le substrat a été mis en rotation à très grande vitesse (vitesse de rotation $\omega = 6000$ tr/min) durant 60s afin que cette solution se répande sur tout le substrat grâce à la force centrifuge. Tous les films obtenus ont subi un traitement thermique rapide de 5 min à 600°C. Le protocole utilisé pour réaliser les films de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ selon le procédé de dépôt polyol classique est présenté sur la **figure IV.35**.

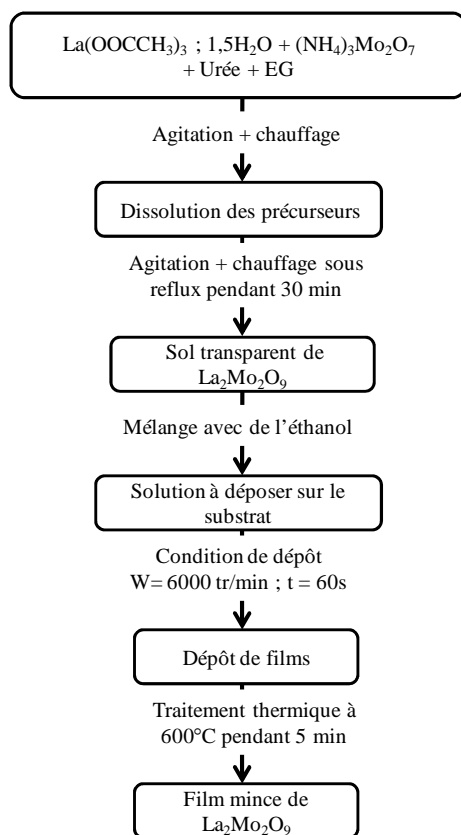


Figure IV.35 : Schéma d'élaboration de films de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ selon le protocole polyol classique.

Les dépôts obtenus présentaient de fortes irrégularités à l'œil nu. Des observations par microscopie électronique à balayage, ont permis de constater qu'ils étaient constitués d'amas de particules isolées (**Figure IV.36**). Malgré l'utilisation du DEG, qui est plus mouillant, et l'ajout d'un tensioactif, le F127, juste avant le dépôt ou d'un mélange moins concentré pour la première étape sous reflux, $[\text{La}+\text{Mo}]=0,05\text{mol.L}^{-1}$, nous n'avons pas pu obtenir de revêtement continu. Nous avons donc utilisé un nouveau protocole.

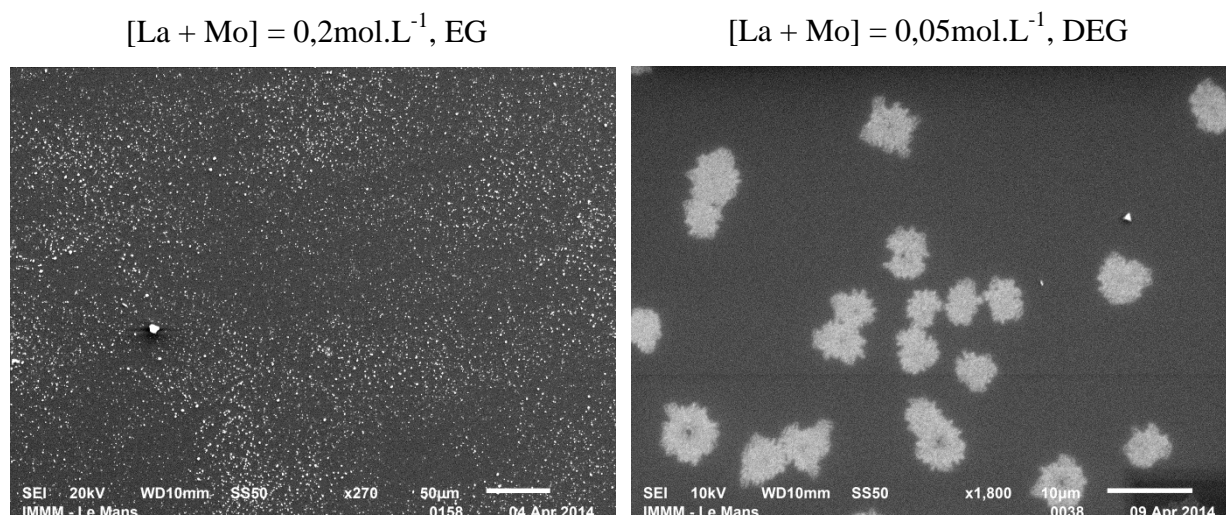


Figure IV.36 : Images MEB de dépôts réalisés selon le protocole polyol classique, avec des concentrations $[La + Mo]$ de 0,2 ou 0,05 mol.L^{-1} et l'EG ou le DEG comme solvants.

3.2.2. Synthèse selon le protocole modifié

Dans ce protocole, nous n'avons pas réalisé de chauffage sous reflux afin d'éviter la formation de particules de taille trop importante et par la suite l'obtention de dépôts constitués uniquement d'amas isolés comme nous venons de la présenter.

Dans une première étape, nous avons dissout séparément les précurseurs de lanthane et de molybdène sous ultrasons. Le molybdate d'ammonium a été dissout dans le DEG ($[Mo]=0,375 \text{ mol.L}^{-1}$) en présence d'acide nitrique selon un taux $[HNO_3]/[Mo]=20$. L'acétate de lanthane a également été dissout dans le DEG ($[La]=0,300 \text{ mol.L}^{-1}$), le taux d'acide nitrique étant de 10. Après dissolution totale de ces deux précurseurs, nous les avons mélangés, selon les proportions stœchiométriques, puis dilués dans de l'éthanol, pour atteindre une concentration finale $[La + Mo]=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le sol obtenu était transparent et incolore.

Trois heures après la synthèse, nous avons réalisé des revêtements par centrifugation ou trempage. Les revêtements obtenus par centrifugation, suivie d'un traitement thermique rapide de 10 min à 600°C sont assez homogènes contrairement au dépôt obtenu par trempage, où nous observons à l'œil nu des mises en ilots. Le revêtement obtenu par centrifugation est pur, d'après des diagrammes de diffraction des rayons X (**Figure IV.37**) qui permettent d'observer uniquement le composé $La_2Mo_2O_9$. Des observations par microscopie électronique à balayage (**Figure IV.38**) du revêtement obtenu par centrifugation, permettent de constater qu'il est continu et constitué de très petits grains, de l'ordre de centaine de nanomètres. Une cartographie EDX a

permis de confirmer que le lanthane et le molybdène sont répartis de façon homogène. L'observation de la tranche permet de constater que l'épaisseur du revêtement varie de quelques centaines de nanomètres à 1 μm .

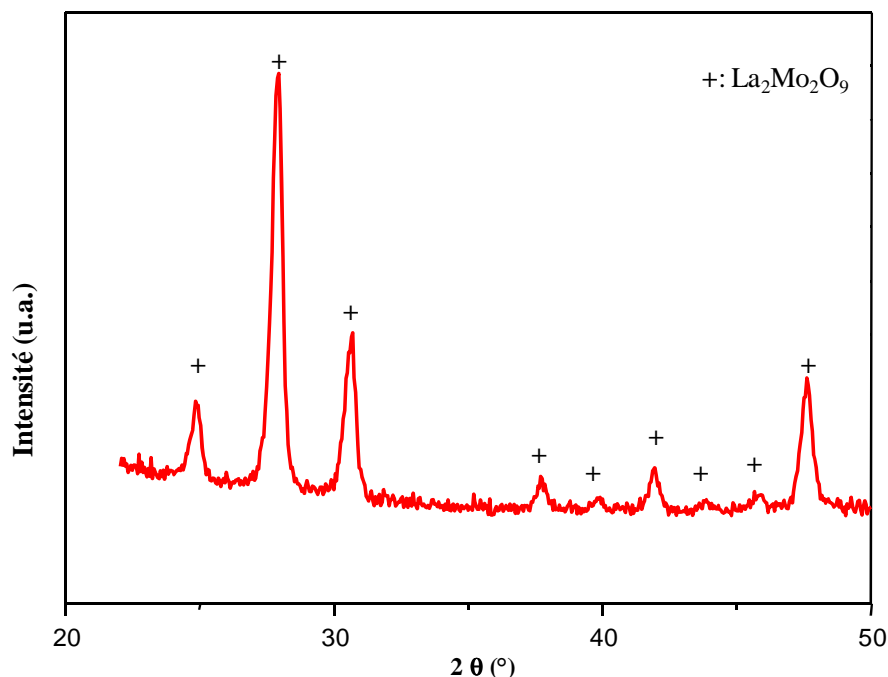
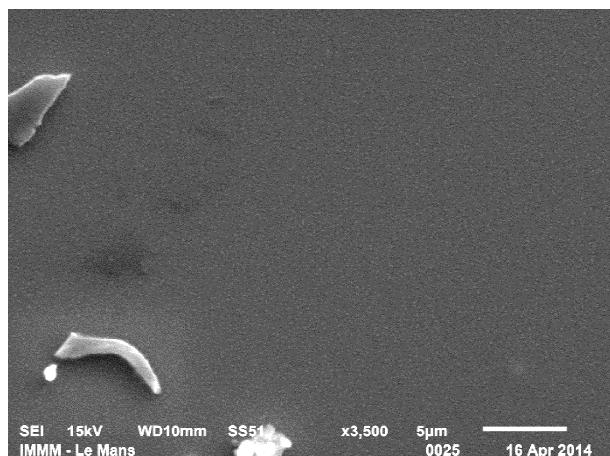


Figure IV.37 : Diagramme de diffraction des rayons X en incidence rasante du dépôt réalisé selon le protocole polyol modifié, avec des concentrations $[\text{La} + \text{Mo}]$ de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et le DEG comme solvants.

a)



b)

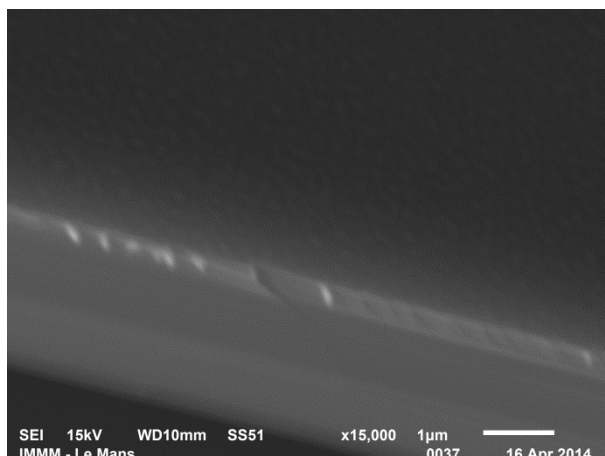


Figure IV.38 : Images MEB, a) vue de dessus et b) tranche, du dépôt réalisé selon le protocole polyol modifié, avec des concentrations $[\text{La} + \text{Mo}]$ de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et le DEG comme solvant.

3.3. Conclusion

Nous avons réussi à réaliser des revêtements continus en effectuant la dissolution des précurseurs de lanthane et de molybdène en milieu polyol puis en diluant dans l'éthanol. Afin d'optimiser son homogénéité, son étalement sur le substrat et son épaisseur, il sera nécessaire de poursuivre cette étude en modifiant les différents taux d'acide et de polyol, la concentration finale des précurseurs, la nature du solvant ainsi que les conditions même de dépôt.

4. Conclusion

Nous avons réussi à synthétiser le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par le procédé polyol, avec un avantage principal qui est de n'avoir à traiter le précipité obtenu qu'à relativement basse température contrairement au procédé sol gel (autour de 550°C au lieu de 950°C). Nous avons ainsi pu obtenir des composés constitués de domaines cristallins nanométriques.

Afin d'aboutir à ce résultat, nous avons fait varier différents paramètres de synthèse, à savoir la durée et la température de chauffage sous reflux, la nature du solvant, l'apport d'ions hydroxydes [7] via l'ajout d'urée avant le reflux, le taux d'hydrolyse, la concentration des précurseurs et l'ajout de tensioactifs et nous avons testé l'effet d'une assistance microonde. Nous avons pu ainsi obtenir des poudres présentant deux morphologies principales, ces poudres étant constituées de grains sphériques ou de plaquettes agglomérées.

Nous avons également réalisé des premiers revêtements très prometteurs.

Références

- [1] Jézéquel, D.; Guenot, J.; Jouini, N.; Fiévet, F. *Journal of Materials Research* **1995**, 10, 77-83.
- [2] Poul, L.; Ammar, S.; Jouini, N.; Fiévet, F.; Villain, F. O. *Solid State Sciences* **2001**, 3, (1-2), 31-42.
- [3] Feldmann, C.; Jungk, H.-O. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40, (2), 359-362.
- [4] Abbas, M.; Parvatheeswara Rao, B.; Naga, S. M.; Takahashi, M.; Kim, C. *Ceramics International* 39, (7), 7605-7611.
- [5] Škapin, S. D.; Sondi, I. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 347(2), 221-226.
- [6] Larcher, D.; Sudant, G.; Patrice, R.; Tarascon, J. M. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, (18), 3543-3551.
- [7] Joseyphus, R. J.; Jeyadevan, B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2011**, 72, (11), 1212-1217.
- [8] Dakhlaoui, A.; Jendoubi, M.; Smiri, L. S.; Kanaev, A.; Jouini, N. *Journal of Crystal Growth* **2009**, 311, (16), 3989-3996.
- [9] Poul, L.; Ammar, S.; Jouini, N.; Fiévet, F.; Villain, F. O. *Solid State Sciences* **2001**, 3, (1-2), 31-42.
- [10] Lee, S.; Jeong, S.; Kim, D.; Hwang, S.; Jeon, M.; Moon, J. *Superlattices and Microstructures* **2008**, 43, (4), 330-339.
- [11] Poul, L.; Jouini, N.; Fiévet, F. *Chemistry of Materials* **2000**, 12, (10), 3123-3132.
- [12] Hammarberg, E.; Prodi-Schwab, A.; Feldmann, C. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, 334, (1), 29-36.
- [13] Mastuli, M. S.; Ansari, N. S.; Nawawi, M. A.; Mahat, A. M. *APCBEE Procedi*, **2012**, 3, 93-98.
- [14] Tsuji, M.; Matsumoto, K.; Tsuji, T.; Kawazumi, H. *Materials Letters* **2005**, 59, (29-30), 3856-3860.
- [15] Proverbio, Z.; Schulz, P.; Puig, J. *Colloid and Polymer Science* **2002**, 280, (11), 1045-1052.
- [16] Brotons, G.; Salditt, T.; Dubois, M.; Zemb, T. *Langmuir* **2003**, 19, (20), 8235-8244.
- [17] Scherrer, P. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen, *Nachr. Ges., Wiss. Göttingen*, 2, **1918**.

- [18] Kuang, W.; Fan, Y.; Yao, K.; Chen, Y. *Journal of Solid State Chemistry* **1998**, 140, (2), 354-360.
- [19] Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Retoux, R.; Laligant, Y. *Nature* **2000**, 404, 856-858.
- [20] Goutenoire, F.; Isnard, O.; Retoux, R. *Chemistry of Materials* **2000**, 12, (9), 2575-2580.
- [21] Corbel, G. I.; Durand, P.; Lacorre, P. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, 182, (5), 1009-1016.
- [22] Kolesnikova, D. S.; Kharitonova, E. P.; Voronkova, V. I. *Crystallography Reports* 56, (2), 315-320.
- [23] Tealdi, C.; Chiodelli, G.; Malavasi, L.; Flor, G. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14, (24), 3553-3557.
- [24] A.C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, *Editions Septima*, Paris **1992**.
- [25] Jacquens, J.; Farrusseng, D.; Georges, S.; Viricelle, J. P.; Gaudillère, C.; Corbel, G.; Lacorre, P. *Fuel Cells* 10, (3), 433-439.
- [26] Beji, Z.; Ammar, S.; Smiri, L. S.; Vaulay, M. J.; Herbst, F.; Gallas, B.; Fiévet, F. *Journal of Applied Physics* **2008**, 103, (7), 07E744-1- 07E744-4.
- [27] Beji, Z.; Smiri, L. S.; Vaulay, M. J.; Herbst, F.; Ammar, S.; Fiévet, F. *Thin Solid Films*, **2010**, 518(10), 2592-2598.

1. Introduction	151
2. Etude des propriétés de conduction ionique	152
2.1. Frittage des poudres synthétisées par le procédé polyol	152
2.1.1. Etude dilatométrique	152
2.1.2. Caractérisation microstructurale	154
2.1.2.1. Pastilles de poudres obtenues avec le DEG (plaquettes).	154
2.1.2.2. Pastilles de poudres obtenues avec l'EG (sphères)	155
2.1.3. Conclusion	157
2.2. Frittage des poudres synthétisées par voie sol gel	158
2.3. Frittage des poudres obtenues par voie solide	159
2.4. Propriétés de transport ionique :	159
2.3.1. Matériaux issus du procédé polyol	160
2.3.2. Matériaux issus de la voie sol gel	173
3. Réductibilité des poudres	176
3.1. Introduction	176
3.2. Réductibilité de poudres nanostructurées de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	176
3.3. Ré-oxydation de la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ réduite	182
3.4. Conclusion	186
Références	189

Chapitre V : Quelques propriétés d'échantillons nanostructurés de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

1. Introduction

La nano-microstructuration des poudres est susceptible d'avoir une incidence sur les propriétés physicochimiques des échantillons. Dans ce chapitre, nous exposerons une évaluation des propriétés mises en évidence dans ces matériaux LAMOX: leur conductivité ionique et leur réductibilité.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des propriétés de conduction ionique. Avant de réaliser des mesures de conductivité, il est nécessaire de compacter les poudres obtenues sous forme de pastilles les plus denses possibles afin de réduire au maximum les contributions des joints de grains notamment. Dans notre cas, nous devons également éviter une augmentation de la taille des grains, trop importante lors du frittage, afin de conserver des domaines nanocristallins. Dans un premier temps, nous nous sommes donc consacrés à la détermination des conditions de frittage que nous allons utiliser pour densifier les poudres de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ dans le but de diminuer au maximum la porosité. Notons que l'étude du frittage est, par ailleurs, intéressante car l'utilisation de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en tant que matériaux d'électrolyte solide ou de membrane à oxygène nécessite l'élaboration de matériaux de haute compacité. La réalisation de cette étape nous permettra l'étude des propriétés électriques en fonction de la microstructure. Ainsi, nous présenterons les conductivités et les énergies d'activation de chacun des échantillons en les associant à la valeur de la compacité et à la morphologie des particules. Ces résultats seront finalement comparés aux résultats obtenus pour un échantillon synthétisé par voie solide afin de mettre en évidence l'apport de la méthode polyol vis-à-vis des propriétés de conduction ionique des matériaux $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à l'étude de la réductibilité des poudres de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ synthétisées par voie polyol, qui présentent ainsi deux morphologies différentes et des surfaces spécifiques élevées comparativement aux poudres obtenues par voie solide. En effet, nous avons vu au chapitre I que le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ présente une réductibilité importante sous flux de H_2 à la température de fonctionnement des piles SOFC. Le Mo^{6+} tend alors à être réduit sous des états d'oxydation plus bas. L'augmentation de la conductivité globale qui en résulte, suite à l'apparition d'une conductivité électronique, offre la possibilité d'utiliser les composés

LAMOX réduits comme matériaux d'électrode. Cette dernière partie du travail a été réalisée en collaboration avec Gaétan BUVAT dans le cadre de sa thèse.

2. Etude des propriétés de conduction ionique

Avant d'aborder les résultats des mesures de conductivité ionique, nous allons présenter la détermination des conditions de frittage pour la réalisation des pastilles.

2.1. Frittage des poudres synthétisées par le procédé polyol

Nous avons déterminé les conditions optimales de frittage des poudres obtenues par le procédé polyol, après les avoir compactées sous forme de pastilles. Le frittage ayant pour but de souder les grains de poudre entre eux et, ici, de densifier les pastilles, nous avons notamment réalisé des dilatométries afin de déterminer la frittabilité des poudres en fonction de leur morphologie et donc de leurs conditions de synthèse. La détermination de la compacité des pastilles après frittage ainsi que des observations par microscopie électronique à balayage ont complété cette première partie du travail.

2.1.1. Etude dilatométrique

Nous avons étudié la frittabilité des poudres obtenues après traitement thermique à 600°C pendant 5 minutes des précipités obtenus avec le DEG (h et $u = 0$) et l'EG ($h = 0$, $u = 3$), ces poudres étant constituées respectivement de plaquettes et de sphères agglomérées. Pour cela, les poudres ont été compactées sous forme de pastilles de 5mm de diamètre, par pressage uniaxial sous 5000 bars, puis pressage isostatique à 5000 bars également. Le retrait linéaire des deux poudres, enregistré sous air, de la température ambiante jusqu'à 950°C, à 5°C.min⁻¹ est présenté sur la **figure V.1**. La comparaison des courbes met en évidence une différence de comportement entre les deux poudres.

Dans le cas des poudres obtenues avec le DEG, aucun retrait de la pastille n'a été enregistré jusqu'à environ 550°C. Au delà de 550°C, nous avons observé un important retrait linéaire (d'environ 13%). Ce retrait est lié à l'élimination d'une grande partie de la porosité présente initialement dans la pastille et s'accompagne d'une diminution de la surface spécifique (voir chapitre IV, **tableau IV.9**). Les grains coalescent par une diffusion de matière principalement en volume ou aux joints de grains, et le volume gazeux présent initialement dans la pastille est chassé progressivement, la taille de celle-ci diminuant rapidement. Notons qu'il semble que deux processus se soient produits avec un léger changement de régime (pente ensuite un peu plus importante) vers 650°C. Ceci pourrait être dû à une soudure préférentielle des

plaquettes accolées entre elles dans la première étape. La légère augmentation d'épaisseur observée lors du début de la descente en température peut être attribuée à un artefact de mesure. Le retrait linéaire calculé à partir des épaisseurs de la pastille avant et après frittage le confirme.

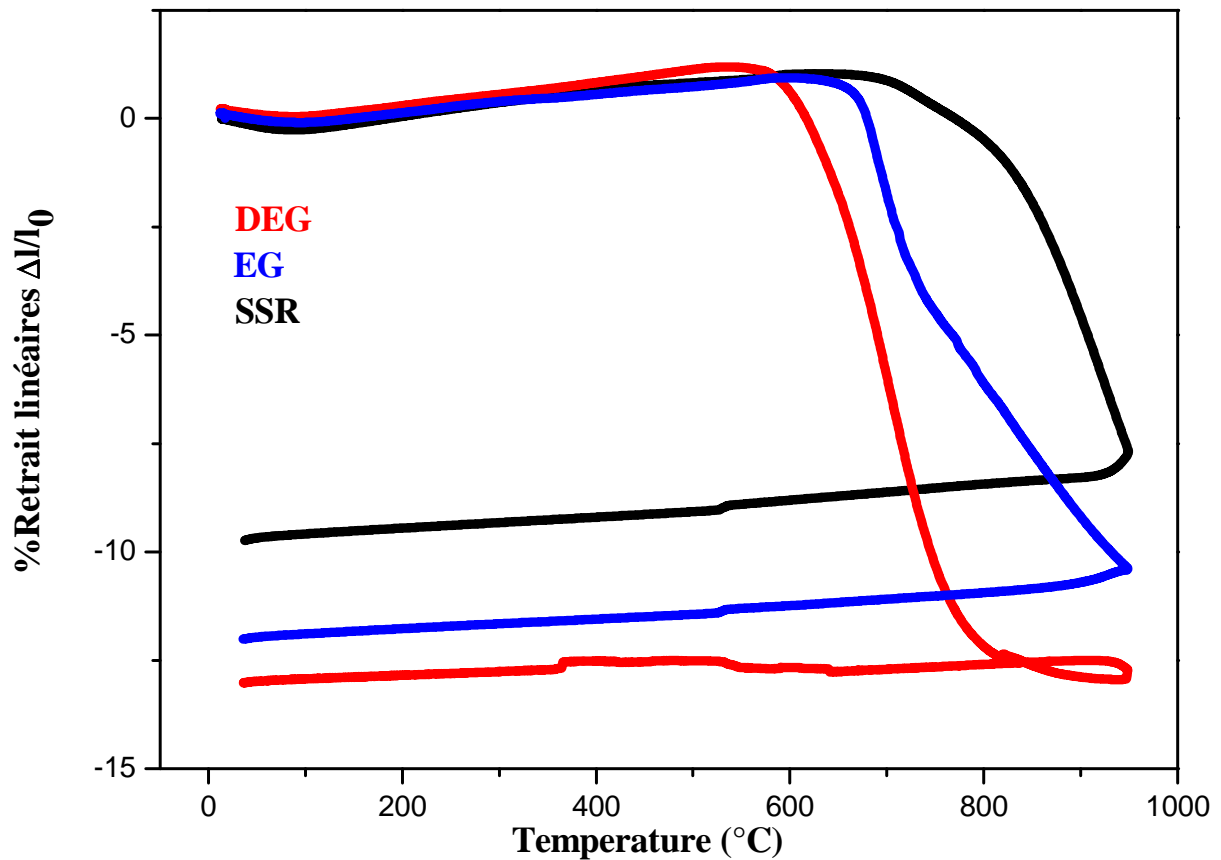


Figure V.1 : Retrait linéaire en fonction de la température, avec une montée puis une descente en température de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sous air, des poudres obtenues après un traitement thermique de 5 min à 600°C des précipités préparés avec le DEG ($u = 0$) ou l'EG ($u = 3$) et de la poudre synthétisée par voie solide.

En ce qui concerne les poudres obtenues avec l'EG, aucun retrait de la pastille n'a pu être observé jusqu'à 620°C . Entre 620 et 950°C un important retrait linéaire a été mesuré (d'environ 11 %). Nous avons pu constater, dans ce cas, la présence de deux régimes très différents de frittage avec une vitesse bien plus faible à partir de 720°C . Ceci est probablement dû à un frittage différentiel [1]. Il se produit d'abord un frittage des agglomérats, qui sont constitués de particules sphériques, ce qui conduit à des gros grains avec une grande porosité entre eux. Dans un deuxième temps, la porosité intra-agglomérat diminue avec le temps mais beaucoup plus lentement, ce qui conduit à une densification plus faible.

D'après ces résultats, des temps de frittage rapide à des températures modérées de 650 et

750°C des températures de frittage rapide des pastilles relatives aux poudres obtenues avec le DEG et l'EG, respectivement, semblent les plus appropriées pour éviter un trop grand grossissement des grains tout en obtenant une densité la plus satisfaisante possible pour les mesures de conductivité ionique. Notons que, dans le cas de la poudre obtenue par voie solide puis broyée, la température de frittage est la plus élevée.

2.1.2. Caractérisation microstructurale

Suite à l'étude réalisée par dilatométrie, nous avons préparé des pastilles de chaque poudre en les frittant aux températures retenues mais également à 950°C, pour obtenir des références, présentant une porosité et une proportion de joints de grains les plus faibles possibles (au détriment de la taille des grains).

Dans le but de conserver au maximum une nanostructuration, nous avons réalisé des frittages dits rapides en plaçant directement l'échantillon dans un four à moufles préchauffé à la température de frittage puis en le retirant du four après 30 min afin de réaliser une trempe à l'air. De tels traitements peuvent permettre d'obtenir des pastilles présentant une porosité nettement plus faible [2], la croissance des grains à haute température n'étant toutefois pas toujours empêchée mais limitée [3].

2.1.2.1. Pastilles de poudres obtenues avec le DEG (plaquettes).

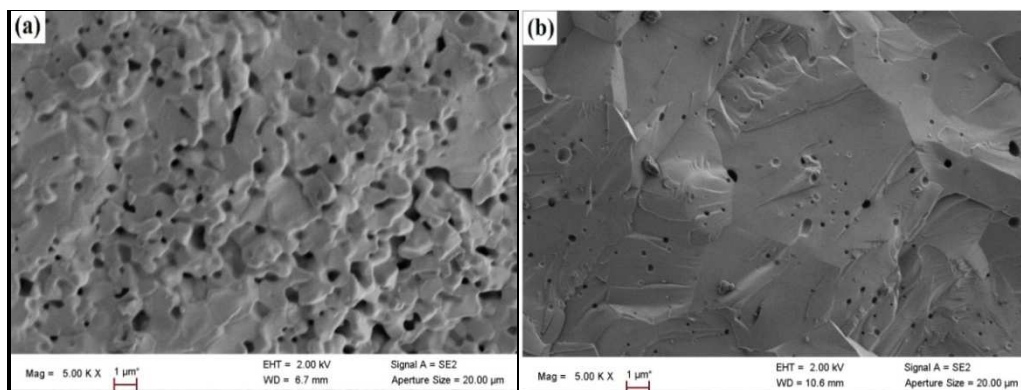
Deux pastilles ont été réalisées à partir de poudres obtenues après un traitement thermique de 5 min à 600°C du précipité synthétisé avec le DEG. Elles ont ensuite été densifiées par frittage rapide à 650 et 925°C pendant 30 min sous air. Les dimensions et densités relatives des pastilles préparées sont présentées dans le **tableau V.1**.

Les densités relatives sont de 79 et 95 % après frittage à 650 et 925°C respectivement, la masse volumique théorique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ étant égale à $5,5676 \text{ g.cm}^{-3}$. La densité relative est le rapport de la masse volumique mesurée sur la masse volumique théorique. Il est généralement admis que la porosité devient fermée lorsque la densité relative atteint 92%, soit une porosité de 8% [1]. Nous pouvons donc considérer que la porosité est fermée après un frittage rapide à 925°C.

Tableau V.1 : Dimensions et densités relatives, après frittage rapide pendant 30 min à 650 ou 925°C, des pastilles élaborées avec la poudre obtenue après un traitement thermique de 5 min à 600°C du précipité synthétisé avec le DEG.

Température de frittage (°C)	Diamètre (mm)	Densité relative (%)
650	4,57	79
925	4,01	95

Les pastilles frittées ont été observées par microscopie électronique à balayage (**Figure V.2**). L'augmentation de la compacité et le passage d'une porosité ouverte à une porosité fermée entre les frittages à 650 et 925°C respectivement sont bien visibles. Après un frittage à 650°C, nous pouvons observer la présence, relativement importante, de pores interconnectés de quelques centaines de nanomètres, situés aux joints de grains, les grains ayant une taille de l'ordre du μm . Lorsque la température de frittage est de 925°C (**Figure V.2 (b)**), le grossissement des grains paraît plus important tandis que la porosité a fortement diminué et est fermée, comme l'indiquaient les densités relatives. Ce comportement est en bon accord avec les résultats reportés pour d'autres méthodes de synthèse de nanoparticules de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [4-[6]. Il semblerait également que le matériau garde en mémoire la morphologie, sous forme de plaquettes, de la poudre initiale.



Figures V.2 : Images MEB des deux pastilles, élaborées avec la poudre de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenue après un traitement thermique de 5 min à 600°C du précipité synthétisé avec le DEG, puis frittées à a) 650°C et b) 925°C pendant 30 minutes (vue de dessus).

2.1.2.2. Pastilles de poudres obtenues avec l'EG (sphères)

Deux pastilles ont également été préparées, par pressage uniaxial puis isostatique, à partir de poudres obtenues après un traitement thermique de 5 min à 600°C du précipité synthétisé avec

l'EG. Les températures de frittage rapide ont été ici de 750 et 925°C, pour une durée de 30 min. Après frittage, les pastilles présentent des densités relatives de 78 et 82%, soit des taux de porosité de 22 et 18 % pour des températures de frittage de 750 et 925°C, respectivement (**Tableau V.2**).

La densité relative croît avec la température de frittage, mais reste nettement inférieure à celle mesurée avec les poudres préparées avec le DEG. Ceci est en accord avec les courbes de dilatométrie qui mettaient en évidence une frittabilité plus faible des poudres obtenues avec l'EG.

Tableau V.2 : Dimensions et densités relatives, après frittage rapide pendant 30 min à 750 ou 925°C, des pastilles élaborées avec la poudre obtenue après un traitement thermique de 5 min à 600°C du précipité synthétisé avec l'EG ($u = 3$).

Température de frittage (°C)	Diamètre (mm)	Densité relative (%)
750	4,58	78
925	4,30	82

L'augmentation de la densité relative (de 78 à 82%) et donc la relative diminution de la porosité des pastilles, entre les frittages à 750 ou 925°C respectivement, est observable sur les images MEB (**Figure V.3**). La porosité présente une forte connectivité après un frittage à 750°C. Après un frittage à 925°C, les grains sont plus soudés entre eux. La taille des grains, de forme relativement sphérique, reste sensiblement la même, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

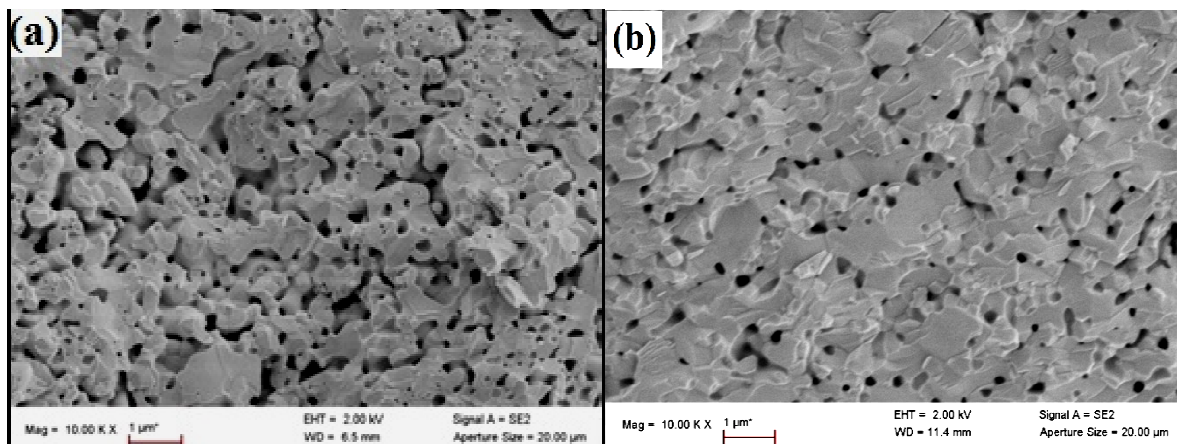


Figure V.3 : Images MEB des deux pastilles, élaborées avec la poudre de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenue après un traitement thermique de 5 min à 600°C du précipité synthétisé avec l'EG ($u = 3$), puis frittées à a) 750°C et b) 925°C pendant 30 minutes.

2.1.3. Conclusion

D'après l'étude dilatométrique et la caractérisation microstructurale, nous observons une différence importante au niveau du processus de frittage entre les particules sphériques (obtenues avec l'EG) et les particules sous forme de plaquettes (obtenues avec le DEG). En effet, la densité relative atteinte avec les poudres constituées de particules sous forme de plaquettes est de 95 % après un frittage rapide à 925°C quand elle n'atteint que 82%, dans les mêmes conditions, dans le cas des poudres constituées de particules sphériques. Une porosité fermée, et donc un matériau étanche, sont ainsi obtenus avec les poudres préparées avec le DEG comme solvant. Le taux de densification plus faible, observé avec les particules sphériques, peut aisément s'expliquer par le fait que ces particules sont très agglomérées, ce qui a généralement un effet très néfaste sur le frittage [1]. Notons que la densité relative, de près de 80% obtenue avec les poudres constituées de plaquettes suite à un frittage rapide à 650°C et avec les poudres sphériques après un frittage à 750°C, est déjà satisfaisante pour réaliser des mesures de conductivité ionique par impédance complexe dans des conditions convenables et ce, lorsque la croissance des grains est limitée au maximum.

La synthèse par voie polyol permet donc l'élaboration de poudres dont la taille des cristallites est de quelques dizaines de nanomètres, cette dimension correspond notamment à l'épaisseur des plaquettes obtenues avec le DEG. Or la diminution de la taille des grains permet généralement d'abaisser les températures de frittage comparativement aux poudres obtenues par voie solide, une amélioration des propriétés mécaniques des électrolytes et généralement de leurs propriétés électriques pouvant être attendue [7]. Dans le cas du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, les poudres obtenues avec le DEG (plaquettes) présentent cet avantage de fritter à plus basse température mais également un avantage majeur vis à vis de la pureté des matériaux mis en forme. En effet, le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est habituellement synthétisé par voie solide classique [8-[12] mais ce procédé ne permet pas d'avoir des échantillons céramiques denses car la taille des grains est élevée (micrométrique). Dans le but d'avoir des céramiques denses de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, Samuel George *et al.* [13-[14] ont donc dû avoir recours au broyage des poudres, à l'aide d'un broyeur planétaire, pour réduire la taille des grains issus de la synthèse par voie solide. Ils ont réussi à préparer des échantillons présentant une compacité de 98 % mais cette étape a conduit à une pollution par la zircone, matériau constitutif des jarres et des billes utilisées pour le broyage. Les impuretés introduites sont généralement situées dans les joints de grains et augmentent donc leur résistance, ce qui conduit à une diminution de la conductivité totale du matériau.

Notons également que le frittage rapide est très intéressant car il permet d'éviter le

grossissement des grains lors de la montée en température de l'échantillon [3], ce qui se traduit par une augmentation notable de la densité relative des pastilles. Ainsi, les densités obtenues après dilatométrie jusqu'à 950°C sont de 86 et 78% pour les pastilles obtenues avec les poudres préparées respectivement avec le DEG et l'EG. Dans ce cas la montée, et la descente, en température se faisant dans des conditions proches d'un frittage classique, avec une montée en température relativement lente vis-à-vis du frittage rapide. Tandis qu'après un frittage rapide à 925°C, nous obtenons des densités relatives plus élevées, l'augmentation la plus importante étant observée avec la poudre obtenue avec le DEG comme solvant, avec une densité relative qui passe de 86 à 95% et une porosité qui devient ainsi fermée.

La grande frittabilité des poudres obtenues par la voie polyol avec le DEG, permet donc de préserver au maximum des domaines nanocristallisés, ce qui est très intéressant pour la mesure des propriétés de conduction. Elle permet aussi, comme dans le cas de poudres obtenues par pyrolyse de spray [15] ou de sels de polyacrylates [16], de préparer des matériaux denses (ne présentant pas de porosité ouverte) sans avoir à procéder à une étape de broyage et ainsi de conserver la pureté initiale des poudres.

2.2. Frittage des poudres synthétisées par voie sol gel

Dans le cas du procédé sol-gel, l'obtention de poudres pures a toujours nécessité de les traiter thermiquement à des températures élevées (1000°C). Les pastilles ont donc été densifiées par frittage rapide à uniquement 925°C pendant 30 min, la frittabilité des poudres obtenues n'ayant pas fait l'objet d'une étude faute de temps.

Deux pastilles ont été réalisées à partir de poudres préparées avec ou sans tensioactif, le DDAB. Les poudres ont été synthétisées avec l'acétate de lanthane et le molybdate d'ammonium, l'acide utilisé pour stabiliser le sol étant l'acide nitrique avec un rapport $[\text{HNO}_3] / [\text{La} + \text{Mo}]$ égal à 8. Dans le cas où le DDAB a été ajouté, sa concentration était de 0,47 mmol.L⁻¹. Les sols obtenus ont été séchés juste après la fin de l'agitation, en déposant le sol goutte à goutte dans un bécher chauffé à 150°C, à l'aide d'un bain d'huile. Les poudres obtenues ont été traitées thermiquement dans un four à moufle à 1000°C Les densités relatives des deux pastilles, après frittage à 925°C, sont de 74 et 81%, la plus haute valeur étant obtenue avec la poudre préparée sans tensioactif (**Tableau V.3**). Notons que dans le cas de la poudre préparée avec le DDAB, nous avons observé des traces d'impureté, La₂MoO₆. Cette impureté est également décelable dans le cas de la pastille.

Tableau V.3 : Dimensions et densités relatives, après frittage rapide pendant 30 min à 925°C, des pastilles élaborées avec les poudres obtenues par voie sol gel, avec ou sans DDAB, après un traitement thermique de 1h à 1000°C du précurseur.

Ajout de DDAB	Diamètre (mm)	Densité relative (%)
non	4,73	81
oui	4,90	74

2.3. Frittage des poudres obtenues par voie solide

Afin de déterminer l'impact du mode de préparation des poudres, nous avons réalisé une pastille, dite de référence, à partir d'une poudre obtenue par voie solide [9]. La frittabilité des poudres obtenues par voie solide étant nettement plus faible que celle des poudres obtenues par le procédé polyol, nous avons dû broyer préalablement cette poudre. En effet, S. George *et al.* [10] ont montré, pour la solution solide $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2y}\text{W}_{2y}\text{O}_9$, que la compacité des échantillons sous forme de pastille a une forte influence sur les propriétés de conduction. Le broyage a été réalisé à l'aide d'un broyeur planétaire équipé d'un plateau portant deux jarres en agate de 45 mL de volume. La vitesse de rotation du plateau était de 700 tr/min. Dans chaque jarre, nous avons introduit 900 mg de poudre et 8 billes en agate de 10 mm de diamètre, l'ensemble étant recouvert d'éthanol. Le broyage des poudres a été réalisé en faisant 4 cycles incluant chacun 15 minutes de broyage et 15 minutes de repos pour éviter l'échauffement du dispositif. L'étape de broyage a permis d'atteindre une densité relative de 98% après un frittage rapide à 925°C. Comme dans le cas des poudres obtenues par le procédé polyol, la densité relative des pastilles est plus importante après un frittage rapide qu'après la dilatométrie, la densité relative atteinte étant alors de 94%.

2.4. Propriétés de transport ionique :

L'objectif de cette partie est de déterminer si la taille des grains et la morphologie des poudres initiales ont un effet sur les propriétés de conduction ionique du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sous forme de massif. La pastille réalisée à partir de la poudre synthétisée par voie classique a servi de référence.

Les spectres d'impédance ont tous été enregistrés, sous air sec, en faisant varier les fréquences de 10 MHz à 1 Hz. Les mesures ont été réalisées tous les 25°C, de 302 à 702°C. Une stabilisation thermique de 15 min, permettant que les données soient parfaitement reproductibles, a été établie entre chaque mesure. Plusieurs tensions, comprises entre 25 mV et 200 mV, ont été

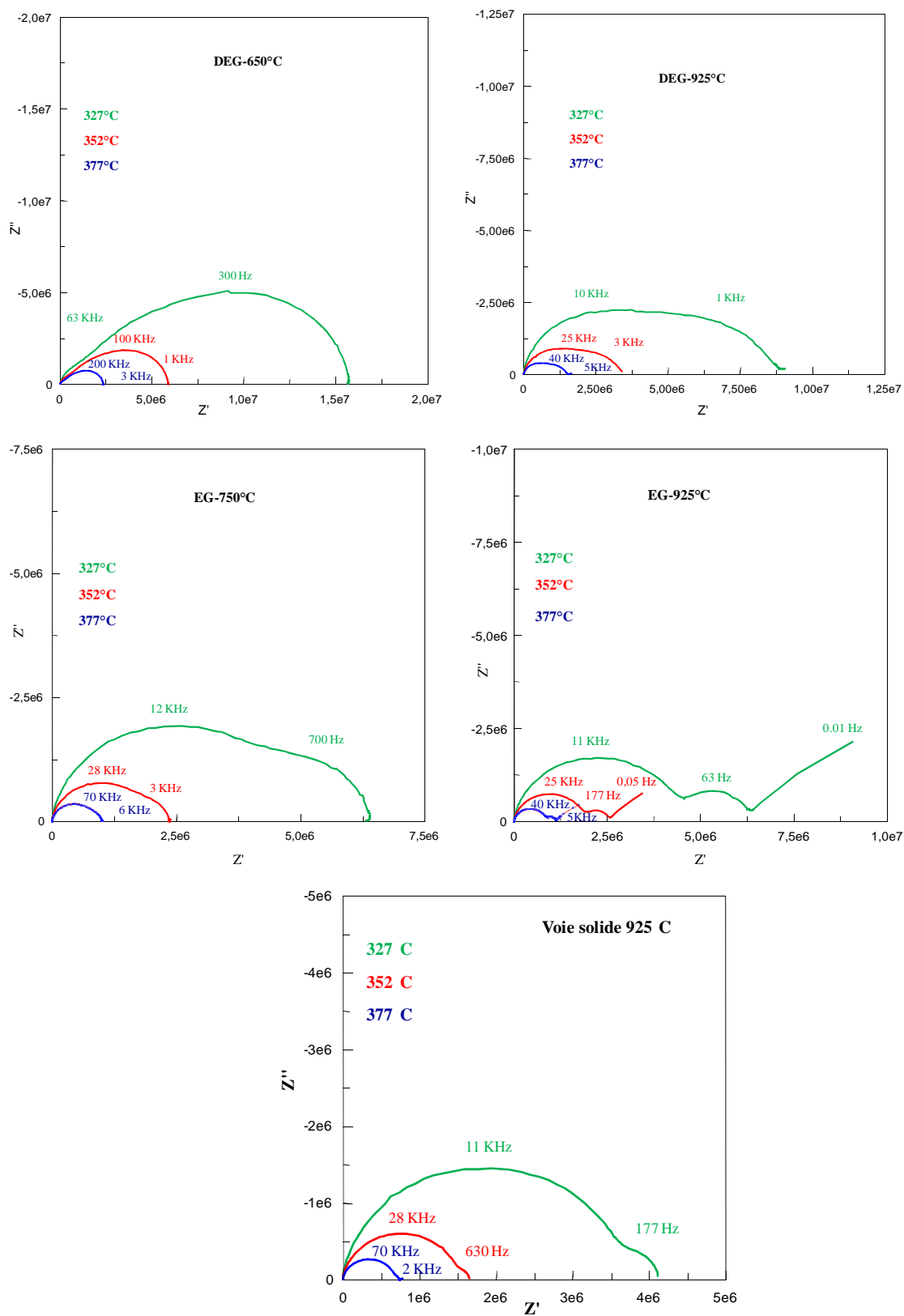
appliquées pour s'assurer de la linéarité de la cellule électrochimique. Une tension de 175 mV a été retenue. Les spectres obtenus ont été simulés à l'aide du programme ZView [17].

2.3.1. Matériaux issus du procédé polyol

Les mesures d'impédance complexe ont été réalisées sur les pastilles préparées avec les poudres synthétisées avec le DEG et frittées à 650 ou 925°C ou avec l'EG et frittées à 750 ou 925°C, les densités relatives obtenues étant respectivement de 79, 95, 78 et 82%.

Les spectres d'impédance complexe des quatre pastilles, enregistrés à 327, 352 et 377°C, sont présentés **figure V.4**. La résistance des quatre échantillons diminue avec l'augmentation de la température, plusieurs contributions étant observées. La première contribution, matérialisée par un demi-cercle et modélisée par un circuit parallèle R-CPE, est attribuable à la contribution du grain. Les phénomènes observés à des fréquences intermédiaires sont dits de contribution aux joints de grains et correspondent à l'ensemble des phénomènes qui se produisent aux interfaces du grain. A basse fréquence, la polarisation aux électrodes est dans certains cas observable, sous forme d'une droite ou parfois d'arc de cercle. La présence de plusieurs contributions attribuables aux grains et joints de grains est observée dans de nombreux matériaux [18-[21], ainsi que pour le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ synthétisé par lyophilisation [5-[6] et par pyrolyse de spray [15]. Dans le cas des poudres obtenues par voie solide puis broyées avant de réaliser un frittage classique à 925°C, la contribution des joints de grains est très faible et n'est pas toujours distinguable de la contribution du grain. Il en est de même pour la pastille référence que nous avons préparée par frittage rapide à 925°C de la poudre synthétisée par voie solide.

Une différence importante est observable dans le cas de la pastille préparée avec la poudre synthétisée avec le DEG et frittée à 650°C. En effet, la contribution du grain se caractérise par une résistance nettement plus faible et donc une conductivité nettement plus importante que dans le cas des trois autres pastilles. Toutefois, malgré la forte conductivité du grain, la résistance aux interfaces des grains est très importante impliquant ainsi une conductivité totale plus faible ($\sigma = 4,39.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) que pour les 3 autres pastilles (σ comprise entre $8,44.10^{-4}$ et $1,16.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) à 377°C, malgré une compacité supérieure à celle des pastilles préparées avec les poudres obtenues avec l'EG. Nous pouvons également constater que le demi-cercle correspondant à la contribution des joints de grains n'est bien distinct que dans le cas de la pastille réalisée avec la poudre préparée avec l'EG et frittée à 925°C.



Figures V.4 : Spectres d'impédance complexe enregistrés à 327, 352 et 377°C pour les pastilles réalisées avec les poudres synthétisées avec le DEG et frittées à 650 ou 925°C et avec l'EG ($u=3$) et frittées à 750 ou 925°C et avec la poudre préparée par voie solide.

Dans le cas de la pastille réalisée avec la poudre obtenue avec le DEG et frittée à 650°C, la comparaison des spectres enregistrés à haute température (**Figure V.5**) met en évidence une forte diminution de la résistance aux joints de grains avec la température jusqu'à 502°C. Au-delà, nous ne distinguons plus de contribution des joints de grains, comme dans le cas du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ synthétisé par la méthode Péchini [22]. Pour des températures supérieures à 602°C, les fréquences caractéristiques des phénomènes de migration devenant trop élevées, seule la polarisation aux électrodes est observable.

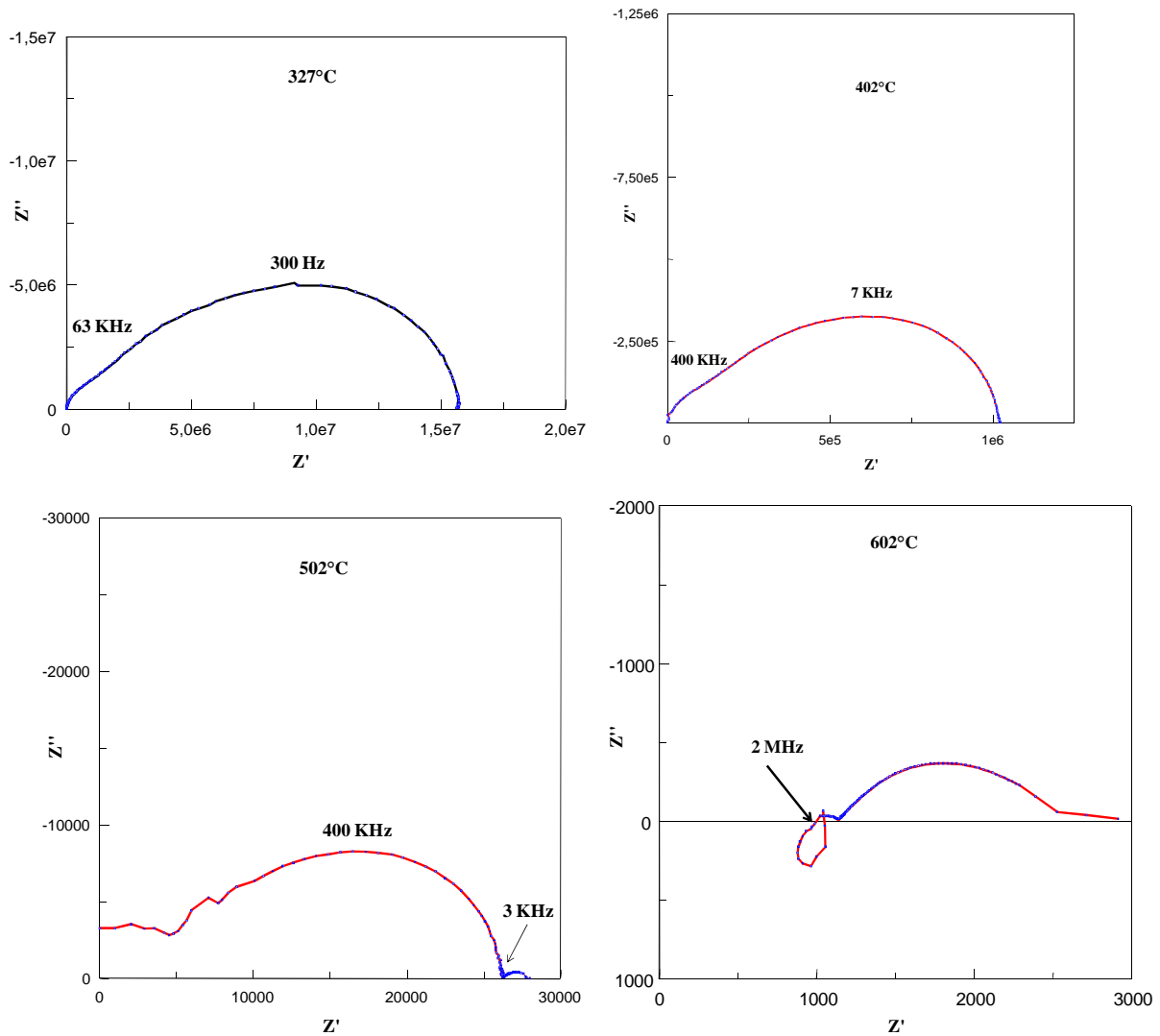


Figure V.5 : Spectres d'impédance complexe enregistrés à 327, 402, 502 et 602°C pour la pastille réalisée avec la poudre préparée avec le DEG et frittée à 650°C.

La diminution de la résistance des grains et des joints de grains et le décalage des fréquences caractéristiques vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la température, jusqu'à la disparition des demi-cercles correspondant à leurs contributions, ont été observés pour

l'ensemble des quatre pastilles.

La modélisation des spectres a donc été réalisée en utilisant plusieurs modèles théoriques qui rendent compte de l'évolution de l'aspect des spectres selon la température et l'échantillon. Les affinements ont été effectués soit en modélisant avec deux circuits équivalents parallèles R-CPE pour les contributions des grains et des joints de grains et une CPE pour la polarisation aux électrodes (**Figure V.6(a)**), soit par un seul circuit équivalent parallèle R-CPE (et une CPE) lorsqu'il y a un chevauchement des contributions des grains et des joints de grains (**Figure V.6(b)**). Dans ce dernier cas, c'est donc la résistance et la conductivité totales qui sont déterminées de façon globale. À haute température, pour les quatre échantillons, nous n'observons plus de demi-cercle attribuable à un phénomène de migration et des valeurs de Z'' positives sont même mesurées. La valeur de la résistance du matériau est alors assimilée à l'abscisse du premier point pour lequel Z'' devient négatif (les valeurs positives de Z'' n'étant pas représentatives du matériau, car aberrantes).

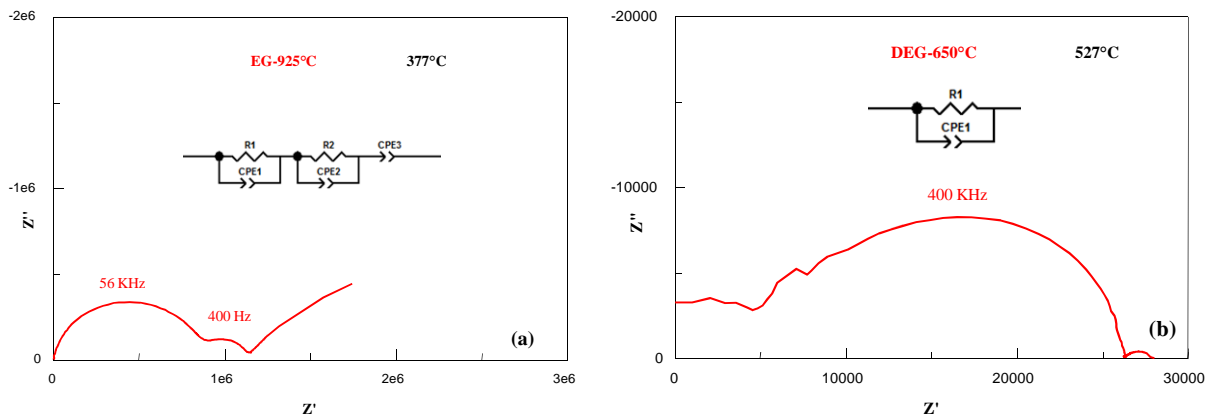


Figure V.6 : Spectres d'impédance complexe **a)** à 225°C de la pastille réalisée avec la poudre préparée avec l'EG ($u=3$) et frittée à 925°C et **b)** à 527°C de la pastille réalisée avec la poudre préparée avec le DEG et frittée à 650°C et circuits électriques équivalents utilisés pour les affinements.

Les valeurs des conductivités totales déterminées dans le cas des spectres de la **figure V.5** (entre 327 et 377°C) sont présentées dans le **tableau V.4**. Dans le cas de la poudre synthétisée avec le DEG et frittée à 650°C, nous constatons que la conductivité des grains est un peu plus élevée mais celle des joints de grains est plus faible (résistance plus élevée) résultant en une conductivité totale un peu plus faible que celle des autres. Pour cette même poudre, synthétisée avec le DEG, mais frittée à 925°C, le rapport entre les conductivités des grains et joints de grains, σ_g / σ_{jg} , à 327°C est nettement moins important (1,6 au lieu de 16.4) et la

conductivité totale est très proche de celle mesurée dans le cas de la poudre synthétisée avec l'EG et frittée également à 925°C. Nous pouvons toutefois noter que le rapport σ_g / σ_{jg} reste supérieur au cas des poudres obtenues avec l'EG où il est de 0,6 et 0,5 après des frittages respectivement à 750 ou 925°C.

La diminution de la contribution des joints de grains, en augmentant la température de frittage, a également été observée dans le cas de poudres de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ synthétisées par lyophilisation. Les poudres présentent une morphologie sous forme de plaquettes, semblable à celle des poudres obtenues avec le DEG [6]. L'effet de la microstructure des céramiques sur la résistance des matériaux est bien connu [23-[25].

Tableau V.4 : Conductivités des grains (σ_g), des joints de grains (σ_{jg}) et totales σ_{totale} à des températures de 327, 352 et 377°C, déterminées à l'aide du logiciel ZView, des pastilles réalisées avec les poudres préparées avec le DEG et frittées à 650 ou 925°C et avec l'EG ($u=3$) et frittées à 750 ou 925°C et avec la poudre obtenue par voie solide.

Voie	T _{frittage} (°C)	Densité relative (%)	T _{mesure} (°C)	σ_g (S.cm ⁻¹)	σ_{jg} (S.cm ⁻¹)	σ_{totale} (S.cm ⁻¹)
polyol DEG	650	79	327	$1,8.10^{-6}$	$1,1.10^{-7}$	$1,0.10^{-7}$
			352	$3,8.10^{-6}$	$3,0.10^{-7}$	$2,8.10^{-7}$
			377	$9,3.10^{-6}$	$7,3.10^{-7}$	$6,8.10^{-7}$
	925	95	327	$6,8.10^{-7}$	$4,2.10^{-7}$	$2,6.10^{-7}$
			352	$1,7.10^{-6}$	$1,1.10^{-6}$	$6,6.10^{-7}$
			377	$4,3.10^{-6}$	$2,2.10^{-6}$	$1,5.10^{-6}$
polyol EG	750	78	327	$4,2.10^{-7}$	$6,8.10^{-7}$	$2,6.10^{-7}$
			352	$1,1.10^{-6}$	$2,0.10^{-6}$	$7,0.10^{-7}$
			377	$2,8.10^{-6}$	$4,1.10^{-6}$	$1,7.10^{-6}$
	925	82	327	$4,8.10^{-7}$	$9,7.10^{-7}$	$3,2.10^{-7}$
			352	$1,1.10^{-6}$	$2,8.10^{-6}$	$8,0.10^{-7}$
			377	$2,4.10^{-6}$	$6,7.10^{-6}$	$1,8.10^{-6}$
solide	925	98	327	$4,9.10^{-7}$	$4,3.10^{-6}$	$4,4.10^{-7}$
			352	$1,2.10^{-6}$	$1,4.10^{-5}$	$1,1.10^{-6}$
			377	$2,7.10^{-6}$	$3,9.10^{-5}$	$2,5.10^{-6}$

Après l'affinement de l'ensemble des spectres d'impédance enregistrés en fonction de la température pour les quatre pastilles préparées à partir des poudres obtenues avec le DEG et l'EG, et la pastille préparée à partir de la poudre obtenue par voie solide, l'évolution de la conductivité totale en fonction de la température a été tracée selon la relation d'Arrhénius ($\log(\sigma T) = f(\frac{1000}{T})$) (**Figure V.7**).

Toutes les courbes présentent une cassure brutale aux alentours de 600°C. Cette brusque variation de la conductivité anionique est due à la transition de phase α/β . La forme β possède la conductivité la plus élevée. De part et d'autre de cette cassure, une loi d'Arrhénius est suivie. Il est intéressant de remarquer que le saut de conduction se produit à une température un peu plus faible (entre 25 et 50°C plus bas) dans le cas de la pastille réalisée à partir de la poudre synthétisée avec le DEG et frittée à 650°C. Sa conductivité totale, qui était toujours la plus faible, devient alors la plus grande à 602°C (875K). Le saut de conductivité semble moins important dans le cas des poudres frittées à 650°C (préparées avec le DEG) ou 750°C (préparées avec l'EG). Toutefois, les frittages des poudres ont été effectués à des températures les plus basses possibles et sur des temps relativement courts (30 min) pour limiter le grossissement des grains. Lors des mesures de conductivité en température, la densification de ces pastilles se poursuit. Ainsi les densités relatives déterminées après les mesures de conduction sont de 93% au lieu de 79% pour la pastille préparée avec la poudre synthétisée avec le DEG et de 81% au lieu de 78% avec l'EG. Cette poursuite du frittage entraîne une modification des dimensions de l'échantillon. Nous avons d'abord vérifié qu'elle n'influe que très peu sur les facteurs de forme et les conductivités qui en sont déduites. Par exemple, à 702°C, les conductivités totales calculées avec le nouveau facteur de forme, ne sont que très légèrement plus élevées ($5,98.10^{-3}$ au lieu de $5,58.10^{-3}$ S.cm⁻¹ et $7,57.10^{-3}$ au lieu de $7,45.10^{-3}$ S.cm⁻¹ avec le DEG ou l'EG). Malgré tout, dans le cas de la pastille préparée avec la poudre synthétisée avec l'EG et frittée à 750°C, la poursuite du frittage au cours des mesures peut expliquer la légère cassure de la conductivité au-delà de 652°C, notamment par un contact qui devient moins efficace entre la pastille et les électrodes lors des mesures. Dans le cas de la pastille préparée avec la poudre synthétisée avec le DEG et frittée à 650°C, nous n'observons probablement pas de deuxième cassure car la température de frittage de cette poudre est plus basse (début entre 550 et 600°C) et coïncide avec celle de la transition de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$ qui conduit à une augmentation de la conductivité.

Notons, qu'hormis à 602°C, la conductivité de la pastille préparée avec la poudre synthétisée par voie solide est toujours légèrement supérieure à celle des pastilles préparées avec les poudres synthétisées par le procédé polyol. Ceci peut s'expliquer par le fait que cette dernière possède une densité très élevée et par conséquent la conductivité totale n'est quasiment pas affectée par la résistance aux joints de grains.

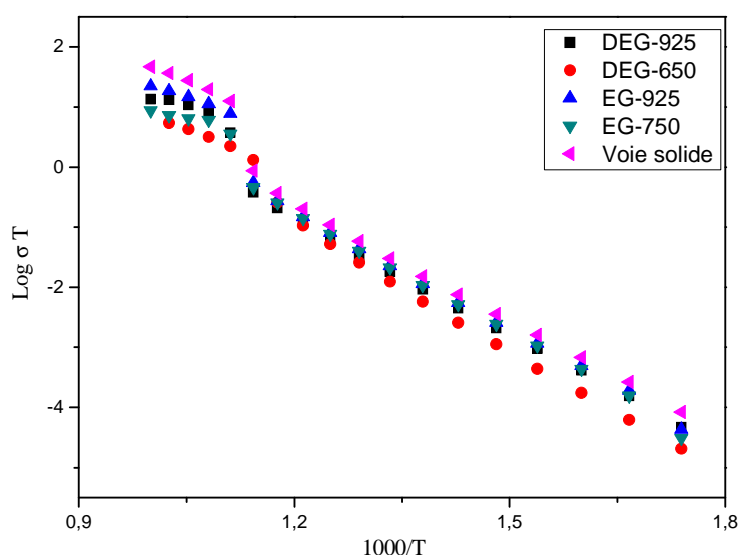


Figure V.7 : Tracés, selon Arrhénius, de la conductivité ionique des pastilles réalisées avec les poudres préparées avec le DEG et frittées à 650 ou 925°C ou avec l’EG ($u=3$) et frittées à 750 ou 925°C ou préparée par voie solide et frittée à 925°C.

Nous avons estimé l’énergie d’activation à partir de la pente des segments entre 300 et 600°C et entre 625°C et 725°C. Ces valeurs sont reportées dans **le tableau V.5**. Nous pouvons constater que tous les échantillons ont des énergies d’activations très proches, aux alentours de 1,3 eV, pour le premier segment. Cette valeur est toutefois légèrement plus élevée dans le cas de la pastille préparée avec la poudre synthétisée dans le DEG et frittée à 650°C. Pour le deuxième segment, la valeur de l’énergie d’activation est plus faible et comprise entre 0,61 et 1,03 eV. Toutefois, cette variation n’est pas très représentative étant donné l’évolution de certains facteurs de forme lors des mesures aux plus hautes températures (au dessus de 600°C).

Tableau V.5 : Energies d’activation entre 300 et 600°C et entre 625 et 725°C pour les pastilles réalisées avec les poudres préparées avec le DEG et frittées à 650 ou 925°C ou avec l’EG ($u=3$) et frittées à 750 ou 925°C ou préparée par voie solide et frittée à 925°C.

Solvant	Température de frittage (°C)	Ea (eV) entre 300°C et 600°C	Ea (eV) entre 625°C et 725°C
Etat solide	925	1,26	1,01
DEG	650	1,42	1,03
DEG	925	1,27	0,73
EG	750	1,33	0,61
EG	925	1,31	0,81

L'évolution de la conductivité des échantillons synthétisés par voie polyol est similaire à celle de la voie solide mais ses valeurs sont légèrement inférieures. Ceci peut être imputé à la densité relative qui est un peu plus faible et donc à une porosité un peu plus importante, ce qui crée un effet de « blocage » et conduit à une contribution des joints de grains plus importante du point de vue de la résistance à la migration ionique. Par conséquent, la conductivité totale, qui est mesurée, est inférieure à celle déterminée lorsque la poudre initiale est préparée par voie solide. La résistance des joints de grains étant très faible dans ce dernier cas.

L. Baqué *et al.* [15] ont montré que pour les particules nanométriques la conductivité diminue fortement par rapport aux particules micrométriques, de part la contribution importante des joints de grains à la résistance totale de la pastille. Cet effet est lié à la haute concentration volumique des joints de grains. Marrero-Lopez *et al.* [6] ont observé que le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ obtenu par lyophilisation et fritté à des températures inférieures à 925°C (densité relative inférieure à 92%) présente une conductivité ionique plus faible que lorsqu'il est obtenu par voie solide à cause de la faible densité des pastilles. Ils affirment que ce comportement peut être dû à une mauvaise connectivité entre les grains. Comme dans de nombreux cas, il est difficile de tirer pleinement parti de propriétés de conduction très probablement améliorées par des tailles de particules nanométriques. Ceci est dû au fait que les méthodes de synthèse, qui permettent d'y parvenir, conduisent à des matériaux pulvérulents et agglomérés alors qu'il est nécessaire d'avoir des matériaux denses pour obtenir les meilleures conductivités.

La conductivité plus élevée des grains dans le cas de la poudre synthétisée avec le DEG et frittée à 650°C , nous a incités à nous interroger davantage sur la présence éventuelle d'un mélange de phase α/β dans ce cas. Dans le chapitre IV, nous avons vu que les diagrammes de diffraction des rayons X des particules traitées thermiquement à ces températures de frittage, mettent en évidence la présence de la phase basse température $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ mais ne permettent pas de trancher sur la présence éventuelle et partielle de la forme haute température $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. En effet, à température ambiante, les cristallites sont de taille nanométriques et les raies de diffraction par conséquent plus larges.

Nous avons réalisé des diagrammes de diffraction des rayons X en température des précipités obtenus avec le DEG ($u=0$) ou l'EG ($u=3$) traités thermiquement 5 min à 600°C et de la poudre obtenue par voie solide. L'évolution, en fonction de la température, de la réflexion caractéristique (231) située autour de 47° en 2θ , sensible à la distorsion monoclinique, a été mesurée entre 450°C et 800°C avec des écarts de 10°C entre chaque mesure et un temps de palier avant de démarrer le mesure de 1 min, pour les 3 échantillons. Les diagrammes de diffraction des rayons X collectés sont présentés sur la **Figure V.8**. Nous constatons un

éclatement prononcé de la réflexion (231) pour la poudre obtenue par voie solide qui permet d'identifier la phase $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à basse température. Nous observons ensuite aisément la transition de la forme $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ vers la forme $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ autour de 560°C . Dans le cas des échantillons synthétisés par voie polyol, nous n'observons qu'un massif aux basses températures. Il est très difficile de déterminer si la phase haute température $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est partiellement présente. Toutefois, nous pouvons observer au-delà de 250°C , surtout dans le cas de la poudre obtenue à partir du précipité préparé avec l'EG, une augmentation de la largeur à mi hauteur du massif jusqu'à l'apparition de la transition vers 540°C (**Figure V.9**). Or, nous n'observons pas ce phénomène avec la poudre obtenue par voie solide et nous pourrions plutôt attendre une diminution de la largeur du massif suite à un grossissement des grains. Il est donc possible que nous observions la transformation d'une faible proportion de phase haute température $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, à l'état métastable et qui, sous l'effet de la chaleur, revient à l'état alors stable ($\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$). Le fait que nous n'observions quasiment pas ce retour à l'état stable basse température $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ dans le cas de la poudre obtenue avec le DEG, pourrait être dû, non pas à l'absence de la phase $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, mais à une stabilisation de celle-ci grâce à la nanostructuration des poudres mieux préservée par une température de frittage plus faible et à une morphologie différente. Nous pouvons de plus noter que l'allure des diagrammes de diffraction aux températures les plus basses est légèrement différente entre les poudres obtenues avec les deux polyols. D'autre part, d'après les diagrammes d'impédance complexe, nous pouvons supposer que la proportion de la phase haute température $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, est, si elle est bien présente, plus faible dans le cas des poudres obtenues avec l'EG. Nous avons donc utilisé une autre technique de caractérisation, l'analyse thermique, afin d'essayer d'obtenir plus de réponses concernant la présence éventuelle (et dans tous les cas partielle) de la phase haute température $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ dans les poudres obtenues par le procédé polyol.

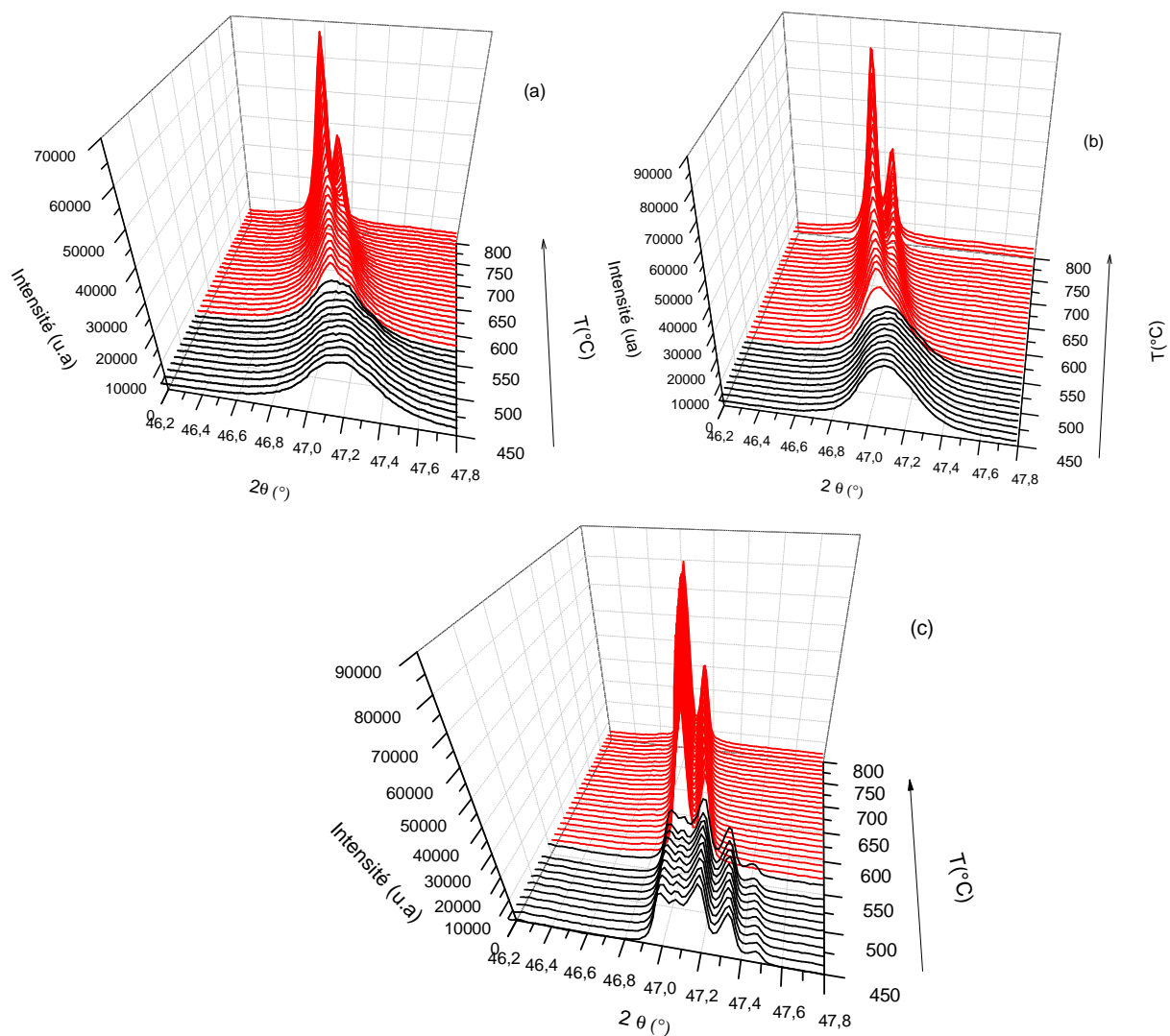


Figure V.8 : Diagrammes de diffraction des rayons X réalisés entre 450 et 800°C, autour de la réflexion caractéristique (231), des précipités obtenus avec a) le DEG ($u=0$) et b) l'EG ($u=3$) puis traités thermiquement 5 min à 600°C ou c) de la poudre obtenue par voie solide.

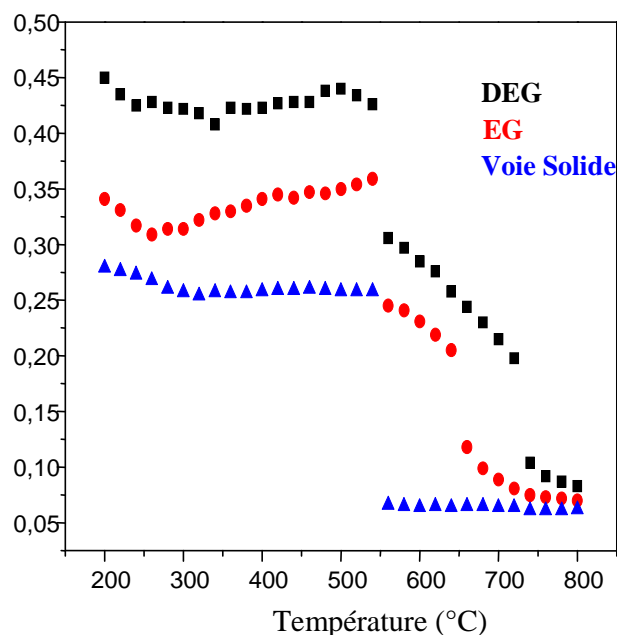


Figure V.9 : Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction des rayons X correspondant à la réflexion caractéristique (231) des précipités obtenus avec le DEG ($u=0$), l'EG ($u=3$) puis traités thermiquement 5 min à 600°C ou de la poudre obtenue par voie solide.

Afin de déterminer si une partie des poudres obtenues avec le procédé polyol après traitement thermique du précipité pendant 5 min à 600°C présente la variété β , nous avons comparé, lors d'analyses thermiques différentielles, les aires des pics correspondant aux transitions phase basse température α -La₂Mo₂O₉ \leftrightarrow phase haute température β -La₂Mo₂O₉. Deux cycles thermiques successifs ont été réalisés sur chaque échantillon (**Figure V.10**). Les montées en température ont été effectuées sous air jusqu'à 925°C avec une vitesse de 20°C.min⁻¹. Les descentes en température ont été réalisées à la même vitesse, de 20°C.min⁻¹, jusqu'à 400°C, puis à une vitesse de 2°C.min⁻¹ jusqu'à 200°C, afin d'éviter tout risque d'endommagement de l'appareil. Nous observons, lors du premier cycle, la présence d'un pic endothermique au cours de la montée en température (à 559°C et 565°C respectivement pour les poudres obtenues avec le DEG et l'EG) et d'un pic exothermique lors de la descente en température (à 510°C et 515°C respectivement pour les poudres obtenues avec le DEG et l'EG). Ces phénomènes thermiques sont également observés dans le cas des poudres obtenues par voie solide et sont caractéristiques de la transition de phase α/β réversible. Toutefois, bien que les mêmes phénomènes soient observés lors du deuxième cycle, nous pouvons penser que les poudres analysées contiennent partiellement la phase haute température β -La₂Mo₂O₉ avant l'analyse thermique car les rapports d'aires entre les pics correspondant aux transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ sont différents entre les deux

cycles (**tableau V.6**). Pour les deux échantillons, l'aire du pic endothermique est plus importante lors du deuxième cycle tandis que l'aire du pic exothermique reste quasiment la même. L'aire du pic étant proportionnelle à la quantité de matière qui subit la transition de phase, il apparaît que les poudres initiales contiennent moins de la phase basse température $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ qu'après un cycle jusqu'à 925°C . Ces analyses thermiques confortent donc l'hypothèse que les poudres obtenues par la voie polyol après un traitement rapide de 5 min à 600°C du précipité sont constituées non seulement de la phase basse température $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ mais aussi de la phase haute température $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Nous pouvons également constater que la proportion de phase métastable ($\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) est plus importante dans le cas où le DEG est utilisé en tant que solvant.

L'observation d'une ligne de base perturbée dans les signaux thermiques mesurés lors des premiers chauffages pourrait nuancer cette hypothèse ; ces ondulations absentes au second chauffage pourraient refléter un fort élargissement de la zone thermique de transition, par exemple lié à la surface cristallographiquement perturbée des nanodomains. Ceci pourrait aussi expliquer la deuxième chute de la largeur à mi-hauteur (**Figure V.9**).

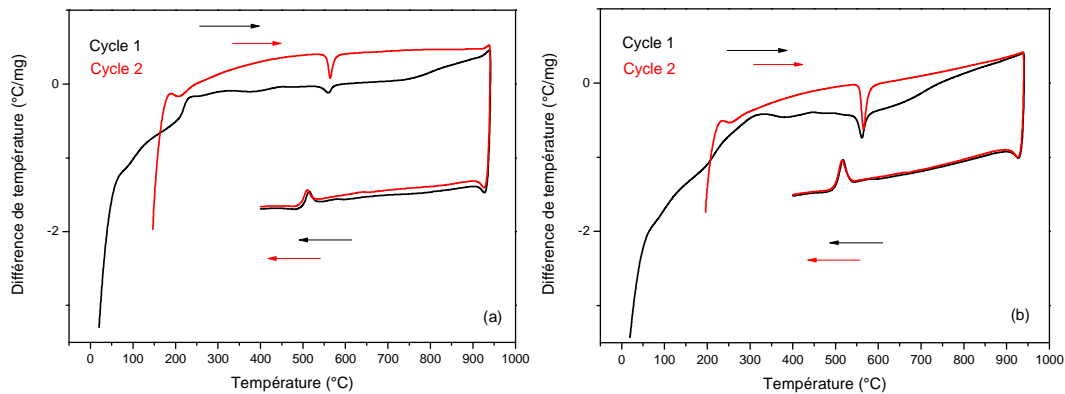


Figure V.10 : Analyses thermiques différentielles (ATD), constituées de deux cycles thermiques, des poudres obtenues après un traitement thermique de 5 min à 600°C des précipités préparés avec a) le DEG ($u=0$) et b) l'EG ($u=3$).

Tableau V.6 : Rapports entre les aires des pics endothermiques et exothermiques, $A_{\text{endo}}/A_{\text{exo}}$, pour les deux cycles des analyses thermiques différentielles des poudres obtenues après un traitement thermique de 5 min à 600°C des précipités préparés avec a) le DEG ($u=0$) et b) l'EG ($u=3$)

Nature du polyol	$A_{\text{endo}}/A_{\text{exo}}$ du premier cycle	$A_{\text{endo}}/A_{\text{exo}}$ du deuxième cycle
DEG	0,72	1,50
EG	0,92	1,53

Conclusion

Les mesures de conductivité ionique par impédance complexe ont permis de mettre en évidence des différences de comportement entre les poudres issues de la voie solide et de la voie polyol mais également entre les poudres issues de la voie polyol en fonction du solvant.

Nous avons obtenu des valeurs de conductivité proches mais toujours plus faibles que celles des poudres issues de la voie solide, hormis à 602°C, dans le cas de la poudre préparée avec le DEG puis frittée de façon rapide à 600°C. Les valeurs plus basses des conductivités totales peuvent, en partie, s'expliquer par la plus faible densité des pastilles obtenues dans le cas du procédé polyol, ce qui conduit à une contribution des joints de grains à la résistance totale des pastilles assez voire très importante.

Nous avons également mis en évidence la présence partielle de la phase haute température β -La₂Mo₂O₉ dans le cas des poudres obtenues par le procédé polyol. Une possibilité est que celle-ci soit liée à un désordre cristallin en surface des nanodomains.

De plus, les diagrammes de diffraction des rayons X en température semblent indiquer que cette phase, alors métastable, conserve cet état lors de recuits jusqu'à la température où elle devient stable, dans le cas des poudres obtenues avec le DEG. Conjointement à cette observation, nous avons pu constater, par analyse thermique différentielle, que la proportion de la phase β -La₂Mo₂O₉ est plus importante, toujours dans le cas de la poudre obtenue avec le DEG. Ceci peut donc expliquer que la conductivité des grains est nettement plus élevée dans le cas de la pastille obtenue à partir de la poudre préparée avec le DEG et frittée rapidement à 650°C. Pour la poudre obtenue avec l'EG, nous avons dû réaliser un frittage rapide à plus haute température (750°C). Cette température, associée à une plus basse proportion de la phase β -La₂Mo₂O₉ et à une métastabilité plus faible, explique que nous ne mesurons pas, par simulation des spectres d'impédance, de valeur d'impédance nettement plus élevée dans ce cas. En effet, si après la

densification des pastilles nous avons encore de la phase $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, sa proportion est très faible. Toutefois, dans les deux cas, nous avons eu un saut de conductivité plus faible que pour les pastilles frittées à 925°C. La faiblesse du saut de conductivité, qui est liée à la transformation de la variété basse température en la variété haute température, est d'autant plus marquée dans le cas de la poudre obtenue avec le DEG et semble donc attribuable à la présence partielle de la variété $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ au sein des pastilles, en plus du phénomène de frittage qui se poursuit lors des mesures et des porosités plus importantes.

Lors de la poursuite de ce travail, il sera donc intéressant d'étudier plus en détail la métastabilité des poudres et pastilles obtenues par la voie polyol. Dans le cas des poudres obtenues avec le DEG, qui présentent une morphologie sous forme de plaquettes, il serait également important de déterminer si leur orientation avant frittage a une importance sur les propriétés de conduction et de réduire la résistance des joints de grains pour bénéficier de la plus forte conductivité du grain.

2.3.2. Matériaux issus de la voie sol gel

La conductivité des deux pastilles, préparées à partir des poudres synthétisées par voie sol gel, avec ou sans tensioactif (DDAB), a également été caractérisée par spectroscopie d'impédance complexe.

Les spectres d'impédance présentent des différences entre les poudres synthétisées par voie sol gel, avec ou sans DDAB (**figure V.11**). Ainsi, dans le cas où le DDAB a été ajouté lors de la synthèse, un seul cercle est clairement discernable et les spectres ont été simulés à l'aide d'un seul circuit R-CPE pour déterminer la résistance totale de la pastille, la contribution des joints de grain ne pouvant pas être séparée. Tandis que dans le cas de la pastille préparée à partir de la poudre synthétisée sans tensioactif, deux circuits R-CPE ont été utilisés pour simuler les contributions de grains et de joints de grains.

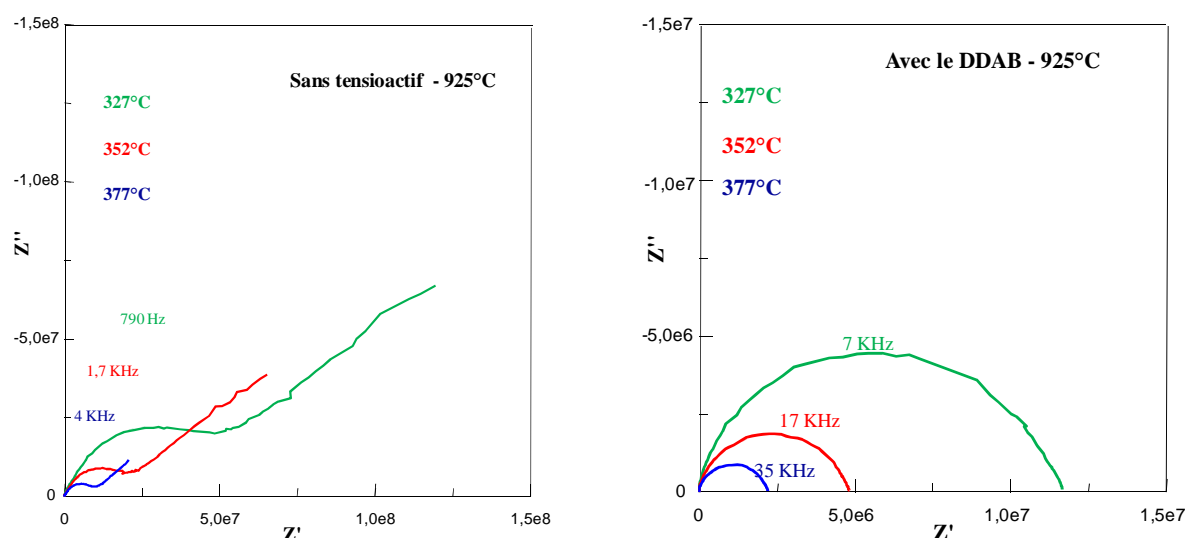


Figure V.11 : Spectres d'impédance complexe enregistrés à 327, 352 et 377°C pour les pastilles réalisées avec les poudres synthétisées par voie sol gel avec ou sans tensioactif (DDAB) et frittées à 925°C.

Nous pouvons constater que la conductivité totale de la pastille préparée à partir de la poudre synthétisée sans tensioactif est plus faible que celle de la pastille élaborée à partir de la poudre préparée avec le DDAB (**Tableau V.7** et **Figure V.12**) tandis que cette dernière présente la densité relative la plus faible. Dans les deux cas, les conductivités totales mesurées sont plus faibles que dans le cas des pastilles préparées à partir des poudres synthétisées par voie solide ou par le procédé polyol (à l'exception de la pastille préparée avec la poudre obtenue avec le DEG et frittée à 650°C, pour les plus basses températures de mesure).

Tableau V.7 : Conductivités des grains (σ_g), des joints de grains (σ_{jg}) et totales σ_{totale} à des températures de 327, 352 et 377°C, déterminées à l'aide du logiciel ZView, des pastilles réalisées avec les poudres préparées par voie sol gel avec ou sans ajout de tensioactif (DDAB) et frittées à 925°C.

Tensioactif	Densité relative (%)	T _{mesuré} (°C)	σ_g (S.cm ⁻¹)	σ_{jg} (S.cm ⁻¹)	σ_{totale} (S.cm ⁻¹)
sans	81	327	$3,48.10^{-8}$	$3,02.10^{-6}$	$3,44.10^{-8}$
		352	$8,44.10^{-8}$	$7,85.10^{-6}$	$8,35.10^{-8}$
		377	$1,96.10^{-7}$	$1,87.10^{-5}$	$1,94.10^{-7}$
avec	74	327	$1,82.10^{-7}$	-	$1,82.10^{-7}$
		352	$4,40.10^{-7}$	-	$4,40.10^{-7}$
		377	$9,56.10^{-7}$	-	$9,56.10^{-7}$

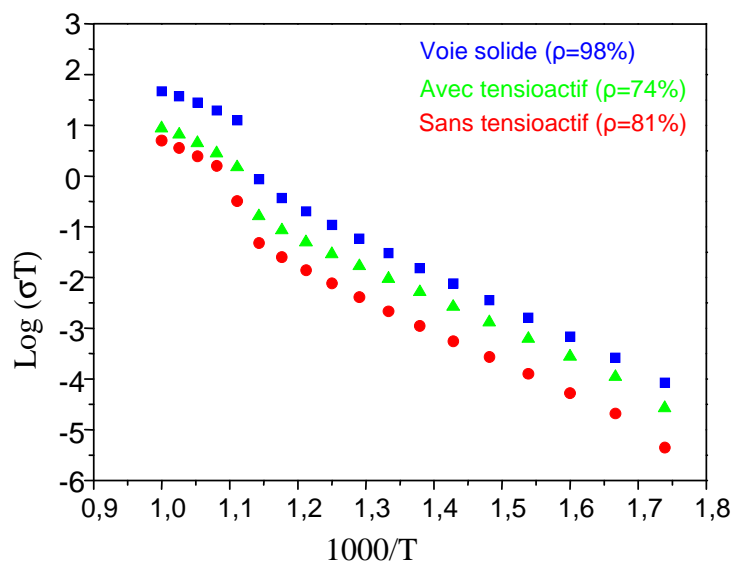


Figure V.12 : Tracés, selon Arrhenius, de la conductivité ionique des pastilles réalisées avec les poudres synthétisées par voie sol gel, avec ou sans tensioactif (DDAB) et traitées thermiquement à 925°C ou préparée par voie solide et frittée à 925°C.

Nous avons calculé l'énergie d'activation à partir de la pente des segments entre 300 et 600°C et entre 625°C et 725°C. Ces valeurs sont regroupées dans le **tableau V.8**. Nous pouvons constater que les deux échantillons synthétisés par voie sol gel ont des énergies d'activation très proches de celles de l'échantillon synthétisé par voie solide, surtout pour le segment 300-600°C.

Tableau V.8 : Energies d'activation entre 300 et 600°C et entre 625 et 725°C pour les pastilles réalisées avec les poudres préparées par voie sol gel avec et sans tensioactif et frittées à 925°C ou préparée par voie solide et frittée à 925°C.

Echantillons	Ea (eV) entre 300°C et 600°C	Ea (eV) entre 625°C et 725°C
Etat solide	1,26	1,01
Sans tensioactif	1,27	1,22
Avec tensioactif	1,36	1,20

3. Réductibilité des poudres

3.1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre de ce mémoire, le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et ses dérivés ont fait l'objet de nombreuses études pour des applications en tant qu'électrolyte solide dans des technologies de l'énergie car ce composé possède une conductivité ionique comparable à celle de la zircone yttrée, YSZ. Toutefois, son utilisation en tant qu'électrolyte dans les piles à combustible de type SOFC semble difficile de par sa grande réductibilité à la température de fonctionnement, l'électrolyte pouvant être en contact avec un flux de H_2 du côté de l'anode dans les SOFC. Il a été montré que le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ se réduit en $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ lors d'un traitement thermique à 700°C sous H_2 dilué (6% H_2 + 94% N_2), le molybdène Mo^{6+} étant réduit en Mo^{5+} ou encore Mo^{4+} avec une perte de masse de 1,5% [26]. Il a ensuite été mis en évidence qu'à 608°C et sous H_2 dilué (10% H_2 + 90% Ar) avec un débit de gaz de 6 L.h^{-1} , le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ se réduit en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{(7-y)}$ amorphe sans apparition intermédiaire de la phase $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ [27]. Différents auteurs [28-30], ont constaté une augmentation de la conductivité globale du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ réduit. Ils expliquent cette augmentation par la réduction partielle du molybdène Mo^{6+} qui conduit à la présence supplémentaire d'une conductivité électronique au sein des composés LAMOX réduits. Cette conduction électronique dans les matériaux LAMOX, associée à leurs propriétés catalytiques, permet d'envisager la possibilité de les utiliser en tant que matériaux d'électrode.

Les mesures de la surface spécifique, S_{BET} , présentées dans le chapitre IV, ont permis de constater que les poudres de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ élaborées par le procédé polyol présentent une plus grande surface spécifique vis-à-vis de celle des poudres préparées par voie solide ainsi que des morphologies différentes selon les conditions de synthèse. L'objectif de cette partie est de comparer la cinétique de réduction du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, en fonction des conditions de synthèse, par analyse thermogravimétrique sous H_2 dilué (10% H_2 + 90% Ar) ainsi que les capacités de ré-oxydation sous air.

3.2. Réductibilité de poudres nanostructurées de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Cette partie du travail porte sur la réductibilité des poudres obtenues par la voie polyol après traitement thermique rapide à 600°C pendant 5 min des précipités obtenus en utilisant le DEG ($u=0$) ou l'EG ($u=3$) en tant que solvant. Cette étude a été effectuée sous H_2 dilué (10% H_2 + 90% Ar) avec un débit de gaz de $4,8 \text{ L.h}^{-1}$ dans un appareil de thermogravimétrie Setaram TG92 à une température constante de 700°C . Les échantillons ont été placés dans un creuset en

quartz. Une purge d'une heure à température ambiante par le mélange de gaz est réalisée afin d'évacuer toute trace d'air. Les échantillons sont alors chauffés à une vitesse de $30^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ jusqu'à la température de palier.

L'étude de la réductibilité, dans les mêmes conditions, du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ synthétisé par voie solide servira de référence, les poudres synthétisées par voie classique possédant des tailles des cristallites bien plus élevées et une surface spécifique très inférieure à celles des poudres élaborées par voie polyol (**Tableau V.9**).

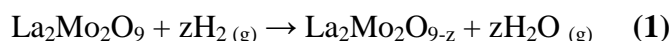
Tableau V.9 : Surfaces spécifiques des poudres obtenues par le procédé polyol à partir des précipités synthétisés avec le DEG ($u=0$) ou l'EG ($u=3$) et traités thermiquement 5 min à 600°C ou préparées par voie solide.

Synthèse	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Taille des cristallites
Polyol avec le DEG	15,8	41 nm
Polyol avec l'EG	5,8	50 nm
Voie solide	~0,01	quelques micromètres

Les courbes de thermogravimétrie des trois échantillons, obtenues à 700°C pendant 18 h sont présentées dans la **Figure V.13**. Les poudres sont noires après la mesure.

À partir de ces courbes, nous pouvons constater une différence importante au niveau de la cinétique de réduction entre les poudres synthétisées par le procédé polyol et par voie solide. Les poudres obtenues par le procédé polyol, constituées de cristallites nanométriques, se réduisent plus rapidement que les particules micrométriques, obtenues par voie solide.

Concernant les pertes de masses, les poudres obtenues par le procédé polyol présentent une perte de masse autour de 7,5%, cette perte étant supérieure à celle des poudres synthétisées par voie solide (6,1 %). Elle peut être associée à une perte d'oxygène suite à la réaction de réduction suivante :



La formule finale peut être déterminée pour les composés réduits à partir de la perte de masse, la masse de l'échantillon avant la réduction étant la référence. Après un traitement de 18 h à 700°C sous H_2 dilué (10% H_2 + 90% Ar) avec un débit de gaz de $4,8 \text{ L.h}^{-1}$. Les formules globales des échantillons obtenus par voie polyol avec le DEG et l'EG sont respectivement $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6,04}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6,11}$ et pour l'échantillon issu de la voie solide $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6,57}$. Les cations de molybdène présentent alors des états d'oxydation moyens de respectivement 3,04, 3,11 et 3,57.

La réduction plus rapide et importante (au bout de 18h) dans le cas des poudres obtenues

par le procédé polyol vis-à-vis de celles obtenues par voie solide peut s'expliquer par la grande différence entre leurs surfaces spécifiques : la surface de contact solide-gaz est bien plus grande dans le cas des poudres obtenues par le procédé polyol, facilitant ainsi la diffusion du gaz réducteur et des ions oxydes à travers des grains de matière bien plus fins. La légère différence entre les surfaces spécifiques des poudres obtenues par voie polyol peut expliquer la réduction légèrement plus faible dans le cas de la poudre obtenue avec l'EG, celle-ci ayant la plus faible surface spécifique. Toutefois, les deux échantillons obtenus par le procédé polyol ont des cinétiques de réduction très proches comparativement à celle de la poudre obtenue par voie solide. D'autre part, il semble que la réduction de l'ensemble des trois poudres n'ait pas encore atteint son maximum car nous n'observons pas de plateau à la fin des mesures.

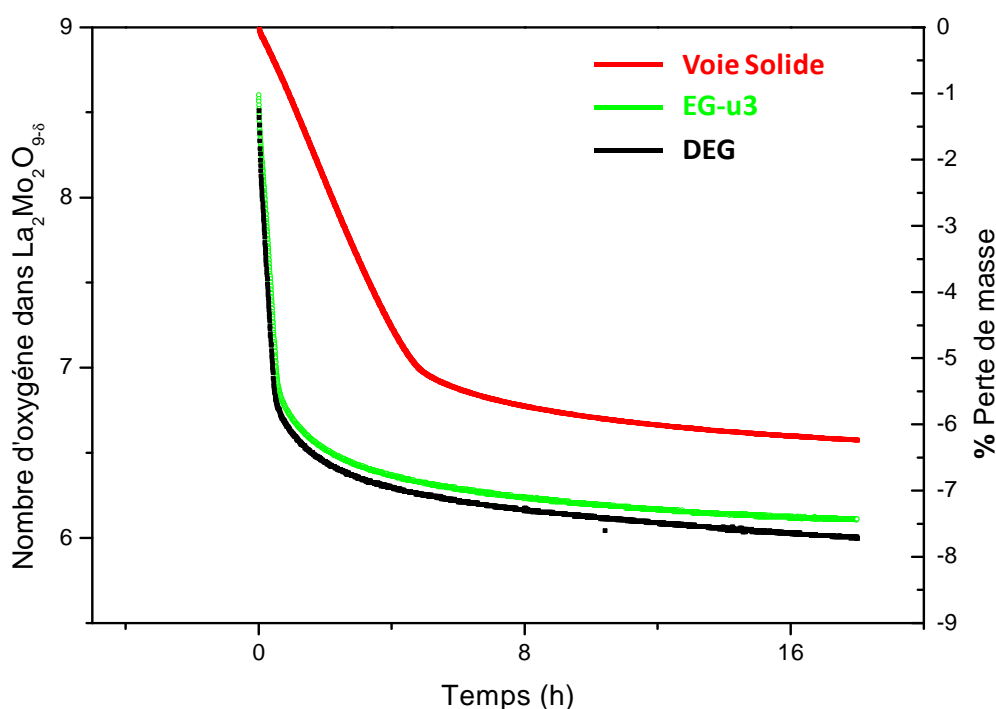


Figure V.13 : Courbes de thermogravimétrie, à 700°C sous H_2 dilué (10% H_2 + 90% Ar) avec un débit de gaz de $4,8 \text{ L.h}^{-1}$, en fonction du temps de pallier pour les poudres obtenues par le procédé polyol à partir des précipités synthétisés avec le DEG ($u=0$) ou l'EG ($u=3$) et traités thermiquement 5 min à 600°C ou préparées par voie solide.

La réduction de l'ensemble des poudres conduit à une amorphisation, le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ n'étant plus visible sur les diagrammes de diffraction des rayons X, caractéristiques de matériaux amorphes avec présence de deux bosses de diffusion larges et de faible intensité (**Figures V.14**). Dans le cas de la poudre préparée par voie solide, la phase amorphe est du même type que la

phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ obtenue dans les études précédentes. Dans le cas des poudres obtenues par le procédé polyol, nous constatons en plus l'apparition du molybdène métallique, Mo. Cette apparition du molybdène métallique, suite à la réduction complète d'une partie du molybdène Mo^{6+} , implique que la phase réduite amorphe présente alors une sous-stœchiométrie en molybdène et est de la forme $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{7-y}$.

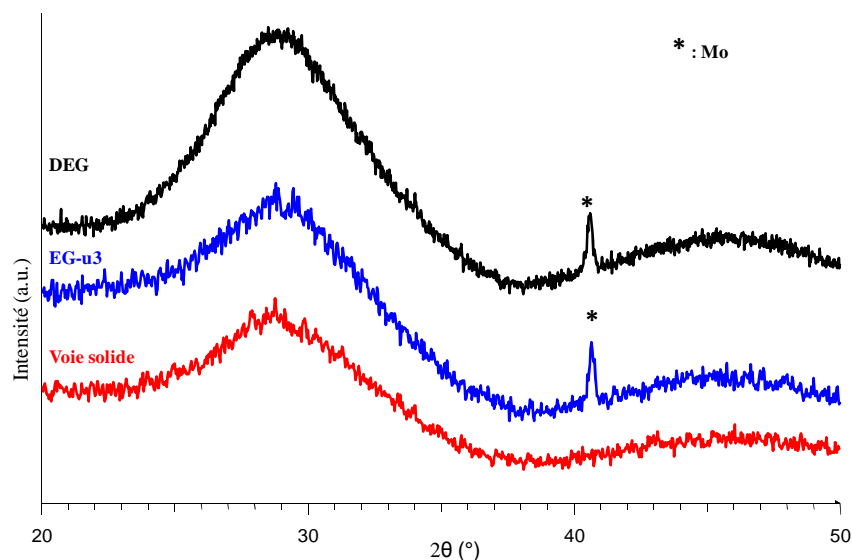


Figure V.14 : Diagrammes de diffraction des rayons X de DEG ($u=0$), EG ($u=3$) et SSR après une réduction à 700°C pendant 18 h sous H_2 dilué (10% H_2 + 90% Ar) avec un débit de gaz de $4,8 \text{ L.h}^{-1}$.

Dans le but d'étudier la stabilité de la phase amorphe et de vérifier la reproductibilité des résultats, nous avons traité thermiquement dans les mêmes conditions (sous H_2 dilué (10% H_2 + 90% Ar) avec un débit de gaz de $4,8 \text{ L.h}^{-1}$ à 700°C), pendant 17 et 34 h, une nouvelle poudre préparée par le procédé polyol avec le DEG. Nous observons toujours une phase amorphe et le molybdène métallique dont la proportion croît avec l'augmentation du temps de traitement, d'après les diagrammes de diffraction des rayons X (**Figure V.15**). L'équilibre thermodynamique n'est donc pas atteint puisque la réduction du molybdène se poursuit.

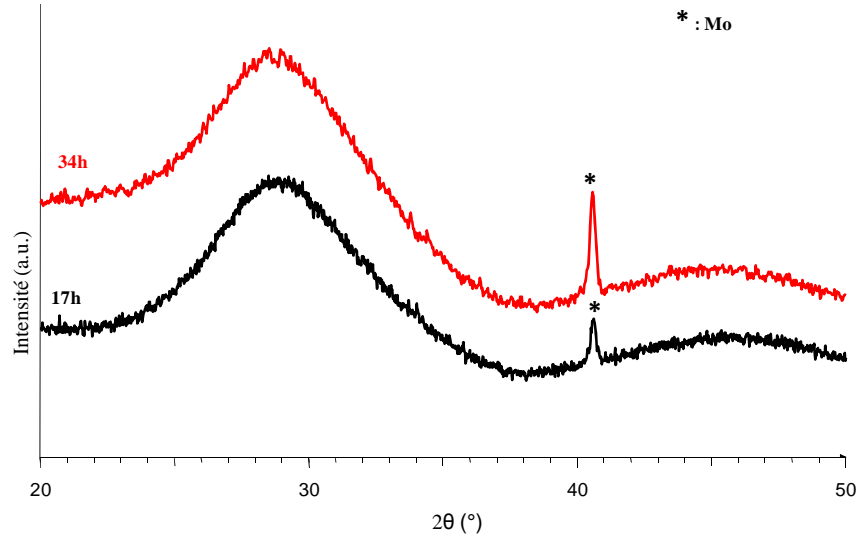


Figure V.15 : Diagrammes de diffraction des rayons X de DEG ($u=0$), après une réduction à 700°C pendant 17 et 34 heures sous H_2 dilué (10% H_2 + 90% Ar) avec un débit de gaz de 4,8 L.h⁻¹

Le pourcentage de molybdène métallique a été déterminé après les traitements thermiques de 17 et 34 h sous flux réducteur en réalisant des analyses quantitatives par affinement Rietveld de diagramme de diffraction des rayons X, selon la méthode de l'étalon interne. Dans ce but, l'oxyde de cérium CeO_2 a été utilisé comme étalon interne car il possède un coefficient de microabsorption proche de celui du molybdène métallique. Cette méthode consiste à calculer le pourcentage massique de chaque composé après l'ajout de 10% en masse de CeO_2 à chacun des échantillons en utilisant la formule suivante :

$$W_j = \frac{S_j \times (Z_j \times M_j \times V_j)}{\sum S_i \times (Z_i \times M_i \times V_i)} \quad (2)$$

W_j : pourcentage massique de composé j ,

S_j : facteur de forme de la phase j,

Z_j : Nombre de groupement formulaire de la phase j,

M_j : masse molaire de la phase j

V_j : volume de la maille de la phase j.

Le facteur de forme a été déterminé par affinement par la méthode de Rietveld. Les pourcentages massiques de molybdène sont de 0,8 et 1,1% après des temps de traitement thermique sous flux réducteur de 17 et 34h respectivement (**Tableau V.10**). La **figure V.16** montre le résultat de l'affinement de l'échantillon traité pendant 34h. Les cations de molybdène de $La_2Mo_{1,95}O_{6,05}$ (17 h de traitement thermique sous H_2 dilué) et $La_2Mo_{1,94}O_{5,90}$ (34 h de traitement thermique sous H_2 dilué) ont un état d'oxydation de 3,1 et 3,0 respectivement. Le

molybdène métallique représente des fractions molaires de 2,5% et 3% respectivement du total de molybdène présent dans le mélange de phases.

Tableau V.10 : Analyse de la réduction du molybdène : perte en oxygène déterminée par thermogravimétrie et quantification du molybdène métallique par affinement Rietveld (méthode de l'étalon interne).

Temps de traitement thermique	Perte d'oxygène	% massique de phase amorphe	% massique de Mo métallique	Formule
17 h	7,76 %	99,2%	0,8%	$\text{La}_2\text{Mo}_{1,95}\text{O}_{6,05} + 0,05\text{Mo}$
34 h	8,09 %	98,9%	1,1%	$\text{La}_2\text{Mo}_{1,94}\text{O}_{5,90} + 0,06\text{Mo}$

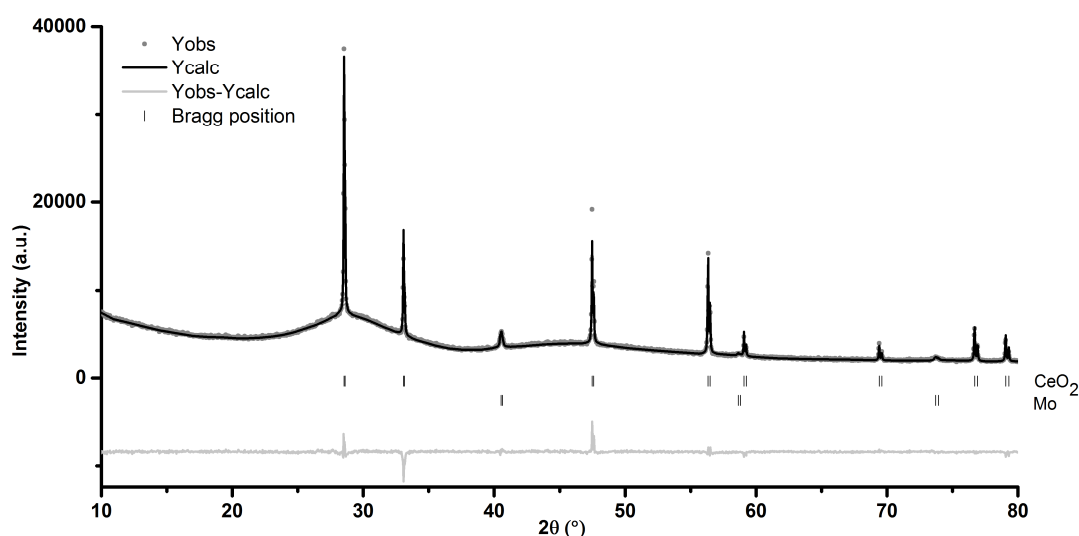


Figure V.16 : Résultat de l'affinement Rietveld de la poudre obtenue par le procédé polyol avec le DEG (après un traitement rapide de 5 min à 600°C) après le traitement thermique, sous H_2 dilué (10% H_2 + 90% Ar) avec un débit de gaz de 4,8 L.h⁻¹ à 700°C, pendant 34 h, avec l'oxyde de cérium CeO_2 comme étalon interne.

En résumé, la décomposition partielle de la phase amorphe $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ qui conduit à la formation de molybdène métallique, montre que la phase amorphe n'est pas stable thermodynamiquement dans les conditions réductrices testées. Ceci est en accord avec les

observations de Vega-Castillo et al [30] qui ont montré que la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ n'a pas de stœchiométrie fixe en oxygène et que cette phase peut perdre de façon continue de l'oxygène en fonction des conditions de température et de pression partielle d'oxygène.

Notons par contre que pour une application de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sous forme réduite comme matériaux d'anode de SOFC, Lu et Zhu [31] ont observé une perte négligeable de la tension de sortie pendant plus de quatre jours dans la cellule. Ils ont conclu que la phase amorphe est stable dans une cellule SOFC en fonctionnement.

3.3. Ré-oxydation de la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ réduite

L'objectif de cette partie est d'étudier la ré-oxydation, sous air, des poudres amorphes de composition $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ et de déterminer si la ré-oxydation des poudres obtenues par le procédé polyol peut se faire à plus basse température.

Dans ce but, des thermogravimétries (**Figure V.17**), et des analyses thermiques différentielles (**Figure V.18**), ont été effectuées avec une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, sous air avec un débit de $100\text{mL}.\text{min}^{-1}$. Pour les deux poudres préparées par le procédé polyol avec le DEG et la voie solide et traitées thermiquement sous flux réducteur jusqu'à atteindre une stœchiométrie en oxygène d'environ 6,6 ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6,6}$), la perte de masse est de 6,1 % par rapport à la masse de la poudre initiale ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$).

Les courbes de thermogravimétrie montrent que la ré-oxydation des composés amorphes dépend des conditions de synthèse et donc très probablement de la surface spécifique des poudres de départ. La poudre obtenue par le procédé polyol avec le DEG puis réduite commence à s'oxyder vers 200°C tandis que la poudre obtenue par la voie solide, qui possède initialement une surface spécifique environ 1000 fois plus faible que la première, ne commence à s'oxyder que vers 350°C .

Le gain de masse des deux échantillons est d'environ 6,2 %. La poudre, obtenue par le procédé polyol avec le DEG puis réduite, s'oxyde totalement vers 400°C tandis que la poudre obtenue par voie solide puis réduite ne s'oxyde complètement qu'à 500°C . Dans les deux cas, la poudre finale après ré-oxydation est de couleur blanche (la couleur de la poudre initiale de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$).

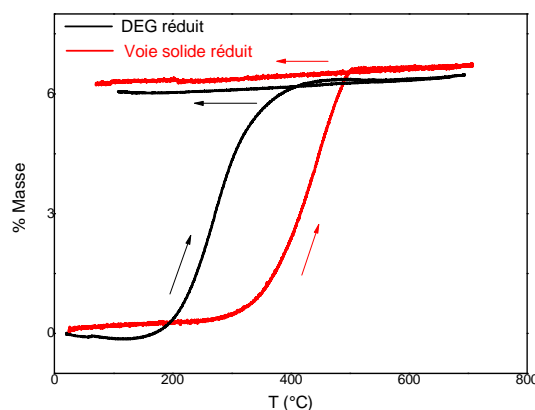


Figure V.17 : Courbes de thermogravimétrie, sous air, de la poudre obtenue par le procédé polyol avec le DEG et de la poudre obtenue par voie solide.

Les analyses thermiques différentielles des deux échantillons réduits (**Figure V.18**) montrent la présence de phénomènes exothermiques débutant à environ 180 et 290°C avec des maximums situés vers 270°C et 470°C respectivement pour les poudres obtenues par le procédé polyol avec le DEG et la voie solide. Ce pic exothermique peut être attribué à la ré-oxydation de la phase amorphe. Ces températures sont en accord avec les températures déterminées par thermogravimétrie. Notons qu'un deuxième pic exothermique est observable vers 420°C dans le cas de la poudre préparée par la voie polyol. Ce pic est probablement masqué par celui correspondant à la réoxydation dans le cas de la poudre obtenue par voie solide. Il est possible qu'il s'agisse de la cristallisation de la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Lors de la descente en température, nous observons pour les deux poudres un pic exothermique, vers 550°C, qui correspond à la transition de la phase haute température $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ vers la phase basse température $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Les conditions de ré-oxydation des poudres dépendent donc de leurs conditions de synthèse. En effet, les particules nanométriques obtenues par le procédé polyol se ré-oxydent à plus basse température que les particules micrométriques obtenues par la voie solide.

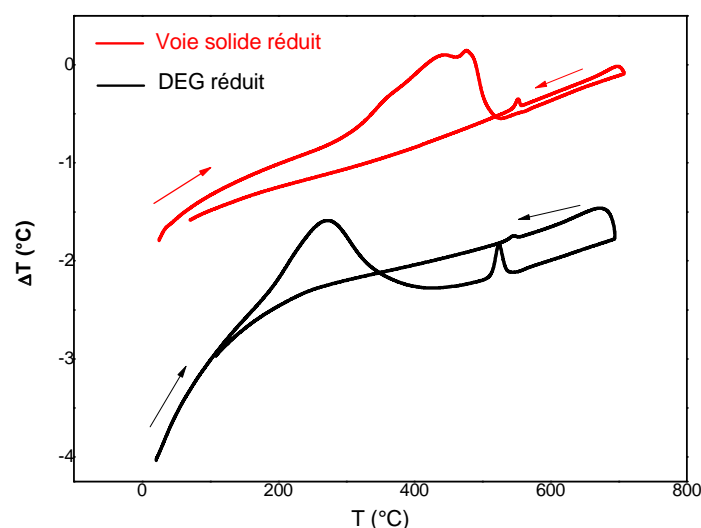


Figure V.18 : Analyses thermiques différentielles, sous flux d'air sec, des poudres obtenues par le procédé polyol avec le DEG ou par voie solide puis réduites.

Dans le but de confirmer les résultats des analyses thermiques et de comparer les réactivités des poudres obtenues par procédé polyol ou voie solide après réduction nous avons traité ces deux poudres amorphes à différentes températures et durées, sous air, dans un four à moufle. La nature des phases obtenues après le traitement thermique de ré-oxydation a été déterminée par diffraction des rayons X (**Figure V.19** pour la poudre obtenue par voie solide puis réduite et **Figure V.20** pour la poudre obtenue par le procédé polyol avec le DEG puis réduite). Dans le cas de la poudre obtenue par voie solide, après un traitement thermique de ré-oxydation à 350°C pendant 12h ou même pendant 4 semaines, elle conserve toujours une structure amorphe (**Figure V.19**). Après un traitement thermique de ré-oxydation à 400°C pendant 1h, la phase amorphe est prépondérante mais nous pouvons constater l'apparition d'un pic de diffraction de très faible intensité vers 28° en 2θ. Seul le traitement thermique à 450°C pendant 1h permet de ré-oxyder la poudre obtenue par voie solide puis réduite. Cette température de ré-oxydation de 450°C, déterminée par diffraction des rayons X est en assez bon accord avec la température déterminée par analyse thermique. Le léger écart peut s'expliquer par le fait que les analyses thermiques sont réalisées dans des conditions dynamiques et que dans le cas des traitements en four il n'y a pas de balayage d'air, sans compter le fait qu'une légère différence entre les températures indiquées par les différents instruments peut exister.

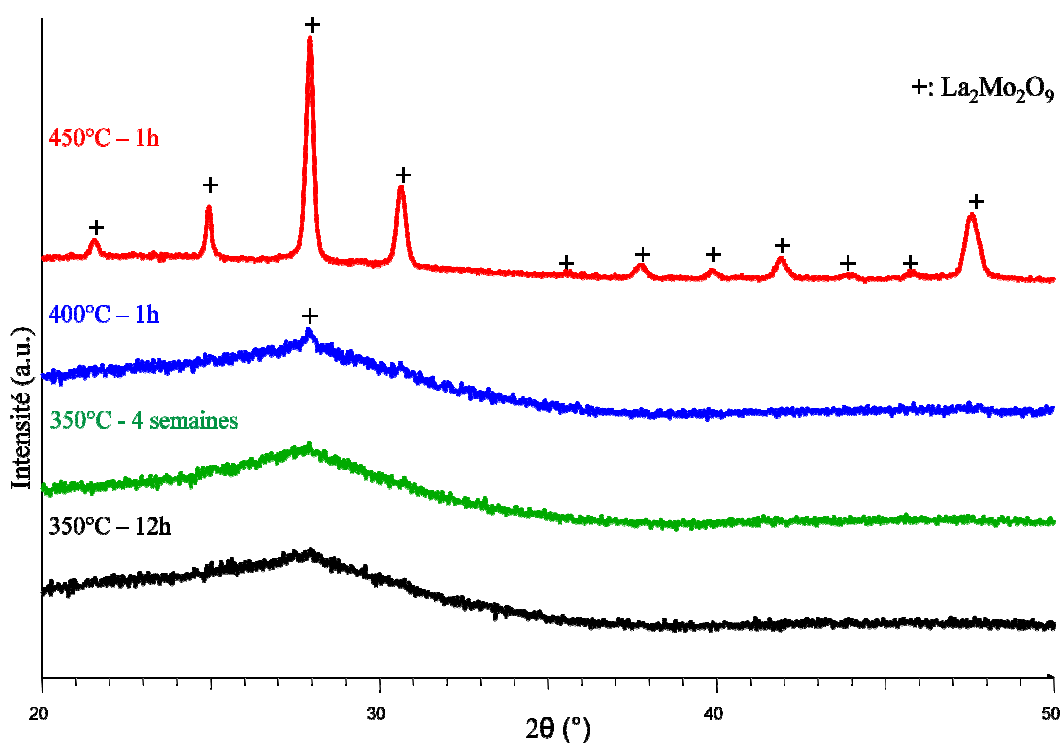


Figure V.19: Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre préparée par voie solide puis réduite, après des traitements thermiques de ré-oxydation pour des températures et durées différentes, sous air dans un four à moufle.

La recristallisation de la poudre obtenue par le procédé polyol avec le DEG puis réduite se produit à une température plus basse que celle de la poudre obtenue par la voie solide puis réduite (**Figure V.20**). Ceci est en accord avec les résultats trouvés par analyse thermique. Après un traitement thermique de ré-oxydation de 12h sous air à 100°C, le composé reste amorphe. Un traitement thermique de 12 h à 150°C permet la ré-oxydation partielle de la phase amorphe avec l'obtention d'une poudre de couleur marron avec quelques points blancs. Après un traitement thermique à 500°C pendant 1 h, nous obtenons le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, la poudre étant blanche et la taille des cristallites étant de 53 nm, tandis qu'elle était de 41 nm avant la réduction de la poudre.

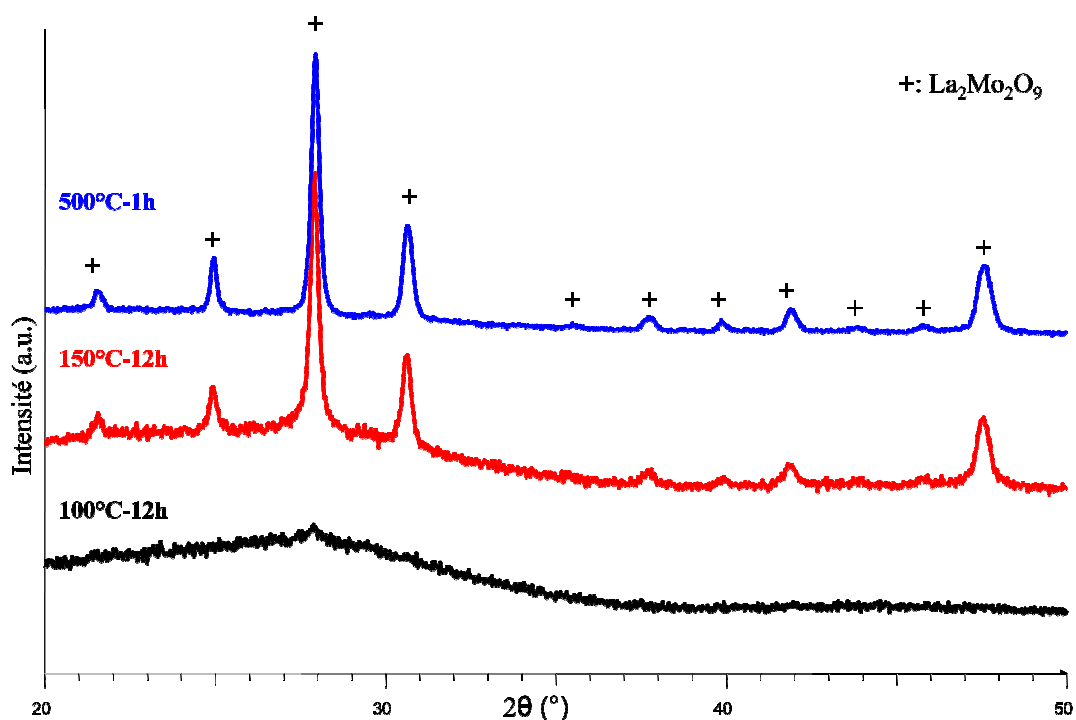


Figure V.20: Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre préparée par le procédé polyol avec le DEG puis réduite, après des traitements thermiques de ré-oxydation pour des températures et durées différentes, sous air dans un four à moufle.

3.4. Conclusion

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le procédé polyol permet de synthétiser des poudres présentant des surfaces spécifiques bien plus élevées que par la synthèse par voie solide grâce à la formation de particules présentant une nanostructuration. Ces particules sont sous forme de plaquettes ou de sphères.

Dans la première partie de ce chapitre, consacrée à la mesure de la conductivité des échantillons, nous avons dans un premier temps étudié le frittage des poudres afin de réaliser des mesures de conduction dans les meilleures conditions possibles tout en préservant au maximum la taille nanométrique des cristallites. Nous avons pu constater que les températures de frittage des poudres obtenues par le procédé polyol sont abaissées vis-à-vis de celle des poudres obtenues par voie solide. Des pastilles étanches (densité relative supérieure à 92%) ont même pu être obtenues après un frittage à 925°C sans avoir recours à une étape de broyage, contrairement aux poudres obtenues par voie solide. Les mesures de conductivité montrent que selon les

paramètres de synthèse, la conductivité du grain peut être accrue mais une étude complémentaire sera nécessaire afin de diminuer la résistance due aux joints de grains afin d'obtenir une conductivité totale supérieure et non très proche.

La deuxième partie du chapitre a concerné l'étude de la réductibilité du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sous H_2 dilué (10% H_2 + 90% Ar) à 700 °C, en fonction des conditions de synthèse et donc de la nano-microstructure et de la surface spécifique. Les pertes en oxygène sont plus rapides et plus importantes pour les poudres obtenues par le procédé polyol, ces poudres ayant les surfaces spécifiques les plus élevées. La réduction des poudres conduit à des poudres amorphes de composition $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ voire $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{7-y}$ avec la réduction totale d'une partie du molybdène. La présence de molybdène métallique étant observée dans le cas des poudres obtenues par le procédé polyol. La ré-oxydation des poudres amorphes est également plus rapide et se produit à bien plus basse température dans le cas des poudres obtenues par la voie polyol. Comme attendu, le caractère nanostructuré des poudres obtenues par procédé polyol et donc les grandes surfaces spécifiques obtenues conduisent à une plus grande réactivité en milieu gazeux.

Références

- [1] Bernach, D.10-Assolant, Le frittage des céramiques et des métaux (1^{ère} partie) – le frittage en phase solide, l'industrie céramique et verrière **1997**, 925257-274.
- [2] Barré, M.; Berre, F.; Crosnier-Lopez, M. P.; Galven, C.; Bohnké, O.; Fourquet, J. L. *Ionics* **2009**, 15, (6), 681-687.
- [3] Robin, T.; Bernache-Assollant, D.; Audubert, F. *Powder Technology* **1999**, 103, (1), 10-18.
- [4] Saradha, T.; Muzhumathi, S.; Subramania, A. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2008**, 12, (2), 143-148.
- [5] Marrero-Lopez, D.; Ruiz-Morales, J. C.; Nunez, P.; Abrantes, J. C. C.; Frade, J. R. *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, 177, (7), 2378-2386.
- [6] Marrero-López, D.; Canales-Vázquez, J.; Ruiz-Morales, J. C.; Rodríguez, A.; Irvine, J. T. S.; Núñez, P. *Solid State Ionics* **2005**, 176, (23-24), 1807-1816.
- [7]. CN Rao, S Gopalakrishnan, New directions in solid state chemistry. Cambridge University Press, Cambridge (1986).
- [8] Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Retoux, R.; Laligant, Y. *Nature* **2000**, 404, 856-858.
- [9] Goutenoire, F.; Isnard, O.; Retoux, R. *Chemistry of Materials* **2000**, 12, (9), 2575-2580.
- [10] Georges, S.; Goutenoire, F.; Altorfer, F.; Sheptyakov, D.; Fauth, F.; Suard, E.; Lacorre, P. *Solid State Ionics* **2003**, 161, (3-4), 231-241.
- [11] Yang, J.; Gu, Z.; Wen, Z.; Yan, D. *Solid State Ionics* **2005**, 176, (5-6), 523-530.
- [12] Goutenoire, F.; Isnard, O.; Suard, E.; Bohnke, O.; Laligant, Y.; Retoux, R.; Lacorre, P. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, 11, (1), 119-124.
- [13] S Georges, S.; Goutenoire, F.; Lacorre, P.; Steil, M. C. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, 25, (16), 3619-3627.
- [14] Georges, S.; Skinner, S.; Lacorre, P.; Steil, M. C. *Dalton Trans* **2004**, 19, 3101 -3105.
- [15] Baqué, L.; Vega-Castillo, J.; Georges, S.; Caneiro, A.; Djurado, E. *Ionics* **2013**, 19, (12), 1761-1774.
- [16] Subramania, A.; Saradha, T.; Muzhumathi, S. *Materials Research Bulletin* **2008**, 43, (5), 1153-1159.
- [17]. Zview, version 2.4a, Scribner Associates INC, Derek Jonhson (2001).
- [18] Mondal, P.; Klein, A.; Jaegermann, W.; Hahn, H. *Solid State Ionics* **1999**, 118, (3-4), 331-339.
- [19] Tuller, H. L. *Solid State Ionics* **2000**, 131, (1-2), 143-157.

- [20] Jose, J.; Abdul Khadar, M. *Acta Materialia* **2001**, 49, (4), 729-735.
- [21] Cong, L.; He, T.; Ji, Y.; Guan, P.; Huang, Y.; Su, W. *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 348, (1-2), 325-331.
- [22] Samuel George, Thèse de doctorat, Université du Maine, Le mans, **2003**.
- [23] Pawlawski, A.; Bcko, M. M.; Pedzich, Z. *Materials Research Bulletin* **2002**, 37, (3), 425-438.
- [24] Fuentes, R. O.; Figueiredo, F. M.; Marques, F. M. B.; Franco, J. I. *Solid State Ionics* **2001**, 140, (1-2), 173-179.
- [25] Badwal, S. P. S.; Ciacchi, F. T.; Rajendran, S.; Drennan, J. *Solid State Ionics* **1998**, 109, (3-4), 167-186.
- [26] Goutenoire, F.; Retoux, R.; Suard, E.; Lacorre, P. *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, 142, (1), 228-235.
- [27] Vega-Castillo, J.; Mogni, L.; Corbel, G.; Lacorre, P.; Caneiro, A. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, 35, (11), 5890-5894.
- [28] Goel, M.; Djurado, E.; Georges, S. *Solid State Ionics* **2011**, 204-205, 97-103.
- [29] Marrero-Lopez, D.; Canales-Vazquez, J.; Ruiz-Morales, J. C.; Irvine, J. T. S.; Nunez, P. *Electrochimica Acta* **2005**, 50, (22), 4385-4395.
- [30] Vega-Castillo, J. E.; Ravella, U. K.; Corbel, G.; Lacorre, P.; Caneiro, A. *Dalton Transactions* **2012**, 41, (24), 7266-7271.
- [31] X. C. Lu; J. H. Zhu, *Journal of the Electrochemical Society* **2008**, 155, (10), B1053-B1057.

Conclusion et perspectives

Le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, ainsi que ses dérivés par substitution cationique partielle (la famille LAMOX), sont connus pour présenter une conductivité ionique élevée par les ions O^{2-} (supérieure à $6.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C) [1]. Ils sont donc très prometteurs pour des applications en tant que matériaux d'électrolyte de pile SOFC ou membranes perméables à l'oxygène. Ils sont également potentiellement très intéressants pour la catalyse d'oxydation grâce à la présence du molybdène capable d'adopter divers degrés d'oxydation [2-4]. D'autre part, le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-y}$ réduit, présente une conductivité mixte anionique/électronique, et pourrait donc être utilisé en tant que matériau d'anode [5-7]. La présence du molybdène sous différentes valences donne naissance à une conductivité de type n. Cette conductivité mixte permet d'envisager une utilisation en tant que matériau d'anode de pile SOFC.

L'ensemble de ces applications nécessite des mises en forme très différentes, sous forme de revêtements denses ou poreux (pour la réalisation de membranes électrolytiques ou d'électrodes respectivement) mais également de poudres possédant des surfaces spécifiques élevées (pour la catalyse). C'est pour cela qu'il nous a paru indispensable de développer et d'optimiser des voies de synthèse par chimie douce, connues pour favoriser le contrôle des tailles et des morphologies de grains.

Dans ce but, au cours de mes travaux de thèse, nous avons exploré de nouvelles méthodes de synthèse en solution du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: la voie sol gel classique et le procédé polyol qui présentent les avantages d'une mise en œuvre aisée et d'un coût raisonnable. La structure et la microstructure des poudres obtenues ont été étudiées par diffraction des rayons X et microscopies électroniques. Les propriétés de conduction anionique des matériaux ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance complexe sur des échantillons densifiés tandis que l'analyse thermique et la diffraction des rayons X ont permis d'évaluer les propriétés de réductibilité des poudres synthétisées.

Concernant les synthèses réalisées par voie sol gel, l'influence de plusieurs paramètres de synthèse a été étudiée : la nature de l'acide ajouté afin de stabiliser le molybdate d'ammonium (acide nitrique ou acide chlorhydrique), le temps de vieillissement, le procédé de séchage ainsi que les conditions de traitement thermique des précurseurs obtenus après séchage des sols. Dans le but d'obtenir la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sous forme de poudres ou de revêtements possédant une grande surface spécifique, nous avons testé l'effet de l'ajout de

deux tensioactifs à la solution d'acétate de lanthane et de molybdate d'ammonium, un ionique, le DDAB et un non ionique, le F127, en quantité suffisante pour atteindre la concentration micellaire critique (cmc). Cependant, les poudres finales ne sont obtenues quasi-pures qu'après un traitement thermique à 950°C pendant 2 heures. Malheureusement, cette température de recuit élevée entraîne forcément une diminution significative des surfaces spécifiques des poudres, contrebalançant ainsi l'effet des tensioactifs. Ces résultats nous ont amenés à tester une seconde méthode de synthèse par chimie douce, le procédé polyol, afin de nous permettre de préparer le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à plus basse température et ainsi d'obtenir des particules à surfaces spécifiques élevées.

Dans le cas de la méthode d'hydrolyse forcée en milieu polyol, nous avons réussi à synthétiser le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ après un traitement thermique à plus basse température (autour de 550°C). Ce qui a permis l'obtention de poudres constituées de domaines cristallins nanométriques. L'étude par microscopies électroniques à balayage et en transmission montre la formation de roses des sables composées de plaquettes polycrystallines très fines constituées de cristallites de quelques dizaines de nanomètres. La même voie de synthèse avec un chauffage micro-onde a également été testée. Elle a permis l'obtention de la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ quasi-pure pour une large gamme de solvants polyols. Les images MEB montrent que les poudres obtenues sont sous forme de plaquettes très fines. Nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres expérimentaux sur la morphologie et la pureté des poudres tel que: ajout d'urée, taux d'hydrolyse, température de reflux, concentration des précurseurs et nature du solvant. A titre d'exemple, des particules sphériques agglomérées ont été obtenues en utilisant l'éthylène glycol comme solvant, en présence d'urée. D'autre part, afin d'améliorer la dispersion des particules, l'ajout de deux tensioactifs a été testé : le bromure de diméthyl-dioctadécyl-ammonium, et le poly(vinylpyrrolidone) (PVP). Les mesures de la surface spécifique montrent que l'ajout de bromure de diméthyl-dioctadécyl-ammonium (DDAB) permet de doubler la surface spécifique par rapport aux échantillons sans tensioactif, celle-ci passant de 16 à 30 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

Des revêtements continus ont aussi été élaborés par centrifugation à partir de sols obtenus par procédé polyol modifié, c'est-à-dire, en effectuant la dissolution des précurseurs de lanthane et de molybdène en milieu polyol puis en diluant dans l'éthanol.

La dernière partie du travail a porté sur la caractérisation des propriétés de conduction électrique et la détermination de l'impact de la morphologie des poudres sur leur réductibilité. Avant les mesures de conductivité, nous avons étudié le frittage des poudres dans le but de réaliser des mesures de conduction dans les meilleures conditions possibles, sur des

échantillons densifiés, tout en préservant au maximum la taille nanométrique des cristallites. Nous avons pu constater que les températures de frittage des poudres obtenues par le procédé polyol sont abaissées vis-à-vis de celle des poudres obtenues par voie solide. Des pastilles à porosité fermée (densité relative supérieure à 92%) ont même pu être obtenues après un frittage à 925°C sans avoir recours à une étape de broyage, contrairement aux poudres synthétisées par voie solide. Les mesures de conductivité montrent que, selon les paramètres de synthèse, la conductivité du grain peut être légèrement accrue, mais une étude complémentaire sera nécessaire afin de diminuer la résistance due aux joints de grains et ainsi d'améliorer la conductivité totale des échantillons.

La réductibilité des poudres issues de la synthèse par voie polyol a été étudiée par thermogravimétrie sous H_2 dilué (10% H_2 + 90% Ar) à 700 °C. La comparaison des résultats obtenus en fonction des conditions de synthèse des poudres, et donc de leurs nano- et micro-structures, montre que les pertes en oxygène sont plus rapides et plus importantes pour les poudres obtenues par le procédé polyol que pour celles synthétisées par voie solide. Ce résultat est cohérent avec les surfaces spécifiques mesurées par BET. La réduction des poudres conduit à une phase amorphe de composition $La_2Mo_2O_{7-y}$ voire $La_2Mo_{2-x}O_{7-y}$. En effet, dans le cas des poudres obtenues par le procédé polyol, la présence de molybdène métallique indique une réduction totale d'une partie du molybdène de la phase initiale $La_2Mo_2O_9$. La ré-oxydation des poudres amorphes est également plus rapide et se produit à bien plus basse température dans le cas des poudres obtenues par la voie polyol. Comme attendu, le caractère nanostructuré des poudres obtenues par procédé polyol et donc les grandes surfaces spécifiques obtenues conduisent à une plus grande réactivité en milieu gazeux.

L'ensemble de ce travail a donc permis d'obtenir des poudres présentant une grande surface spécifique et une forte réactivité vis-à-vis de la réduction et de la réoxydation. Parmi les deux méthodes de synthèse que nous avons utilisées, c'est le procédé polyol, jusque là jamais utilisé pour la synthèse des composés LAMOX, qui nous a permis d'atteindre cet objectif. La voie sol gel s'est avérée moins performante car les précurseurs obtenus doivent être traités thermiquement à très haute température (vers 1000°C) afin d'obtenir le composé $La_2Mo_2O_9$ pur, ce qui ne permet pas d'obtenir des poudres présentant des surfaces spécifiques élevées. La voie sol gel pâtit de la nature des précurseurs de lanthane et de molybdène, qui sont pour le premier un acétate (ou un chlorure) et pour le second un molybdate. Tandis que le procédé polyol permet une meilleure stabilisation des précurseurs, malgré leur nature chimique différente. De plus, les premiers tests sur la réalisation de couches minces sont très

prometteurs dans le cas du procédé polyol, et laissent entrevoir un achèvement de l'ensemble de nos objectifs qui étaient d'élaborer le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ aussi bien sous forme de poudres à haute surface spécifique pour des applications en tant que catalyseur que de revêtements pour leur utilisation dans les piles à combustible de type SOFC.

Ce travail a montré tout l'intérêt du procédé polyol et a permis de déterminer l'effet d'un grand nombre de paramètres. Il sera toutefois nécessaire de poursuivre cette étude en optimisant notamment les conditions d'élaboration de revêtements afin d'obtenir des dépôts parfaitement homogènes d'épaisseur et de porosité contrôlées. L'étude de la conductivité des poudres obtenues par le procédé polyol devra également être complétée afin de déterminer notamment si l'orientation des plaquettes lors de la réalisation des pastilles a un effet sur la conductivité. Une étude devra également être faite afin d'essayer de réduire l'impact de la résistance des joints de grains sur la conductivité totale des massifs afin de tirer profit de la stabilisation partielle de la phase haute température qui est la plus conductrice.

Quant à la voie sol gel, même si elle n'a pas donné les résultats espérés en terme de production de nanoparticules, elle a toutefois permis d'obtenir des poudres présentant la variété haute température $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à température ambiante. Il sera toutefois nécessaire de travailler sur la reproductibilité de ce résultat afin de pouvoir comprendre l'origine de cette stabilisation. C'est en effet la première fois sur des poudres que la forme β de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ apparaît totalement stabilisée à température ambiante sans substitution apparente. Des caractérisations structurale, microstructurale et compositionnelle précises s'avèrent nécessaires afin de déterminer l'origine de cette stabilisation. Et l'obtention de pastilles denses pures sera indispensable afin de déterminer les propriétés de conduction de cette phase.

Références

- [1] Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Retoux, R.; Laligant, Y. *Nature* 2000, 404, 856-858.
- [2] Kim, Y.-C.; Ueda, W.; Moro-oka, Y. *Applied Catalysis* 1991, 70, (1), 175-187.
- [3] Wu, J.-m.; Yang, H.-p.; Fan, Y.-n.; Xu, B.-l.; Chen, Y. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2007, 35, (6), 684-690.
- [4] Huynh, Q.; Selmi, A.; Corbel, G.; Lacorre, P.; Millet, J. M. M. *Journal of Catalysis* 2009, 266, (1), 64-70.
- [5] J. Jacquens; D. Farrusseng; S. Georges; J. P. Viricelle; C. Gaudillere; G. Corbel; P. Lacorre, *Fuel Cells* 2010, 10, (3), 433-439.
- [6] Goel, M.; Djurado, E.; Georges, S. *Solid State Ionics* 2011, 204-205, 97-103.
- [7] Vega-Castillo, J. E.; Ravella, U. K.; Corbel, G.; Lacorre, P.; Caneiro, A. *Dalton Transactions* 2012, 41, (24), 7266-7271.

Résumé :

Les composés de la famille LAMOX, dérivés de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, présentent une conductivité ionique élevée mais peuvent être conducteurs mixtes s'ils sont réduits sous atmosphère pauvre en oxygène. Dans ce travail, de nouvelles méthodes de synthèse de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par chimie douce (la voie sol gel et le procédé polyol) sont optimisées pour faciliter la mise en forme selon l'application souhaitée.

Concernant les synthèses réalisées par voie sol gel, le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur a été obtenu à partir de l'acétate de lanthane et du molybdate d'ammonium ou du chlorure de molybdène. L'influence de plusieurs paramètres de synthèse a été déterminée. L'ajout de deux tensioactifs a été testé : le bromure de diméthyl-diocadécyl-ammonium (DDAB) et le F127. Les poudres finales sont quasi-pures après un traitement thermique à 950°C pendant 2 heures, ce qui ne permet pas d'avoir des surfaces spécifiques élevées.

Dans le cas du procédé polyol, nous avons obtenu $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur sous forme de roses des sables par agglomération de plaquettes polycrystallines très fines constituées de cristallites de quelques dizaines de nanomètres, après un traitement thermique à plus basse température de l'ordre de 550°C . L'effet de plusieurs paramètres sur la morphologie et la pureté des poudres a été testé. En particulier, des particules sphériques agglomérées ont été obtenues en utilisant l'éthylèneglycol comme solvant en présence d'urée. L'ajout du tensioactif bromure de diméthyl-diocadécyl-ammonium (DDAB) permet de doubler la surface spécifique par rapport aux échantillons sans tensioactif, celle-ci passant de 16 à $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Finalement, de tous premiers essais ont été réalisés pour tenter d'obtenir des films minces par centrifugation.

Les mesures de conductivité ont été enregistrées sur des pastilles à porosité fermée (densité relative supérieure à 92%) sans avoir recours à une étape de broyage. Les mesures de conductivité montrent que, selon les paramètres de synthèse, la conductivité de grain peut être légèrement accrue.

L'étude de la réductibilité, sous H_2 dilué, des poudres issues de la synthèse par voie polyol, montre que les pertes en oxygène sont plus rapides et plus importantes que pour des poudres synthétisées par voie solide. La ré-oxydation des poudres amorphes est également plus rapide et se produit à bien plus basse température dans le cas des poudres obtenues par la voie polyol.

Mots clés : $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, polyol, sol gel, DRX, MEB, MET, spectroscopie d'impédance complexe, réductibilité

Abstract :

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ based oxides (LAMOX) exhibit high ionic conductivity but can be mixed conductors if they are reduced under low-oxygen atmosphere. In this work, new synthesis methods of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ by soft chemistry (sol gel route and polyol process) are optimized to facilitate the sample shaping depending on the desired application.

Concerning the sol gel syntheses, pure $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ compound was obtained from lanthanum acetate and ammonium molybdate or molybdenum chloride. The influence of several synthesis parameters was determined. The addition of two surfactants was tested: dimethyl dioctadecyl ammonium bromide (DDAB) and F127. The final powders are almost pure after heat treatment at 950°C for 2 hours, which prevents from high specific surface areas.

In the case of the polyol process, pure $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ was obtained as desert roses by agglomeration of very fine polycrystalline platelets built from crystallites of a few tens of nanometers size, after a heat treatment at a lower temperature of about 550°C . The effect of various parameters on the morphology and purity of the powder was tested. In particular, agglomerated spherical particles have been obtained using ethylene glycol as solvent in the presence of urea. The addition of DDAB surfactant enables a doubling the specific surface area comparatively to samples without surfactant, from 16 to $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Finally, first tests were carried out as attempts to obtain thin films by centrifugation.

Conductivity measurements were recorded on pellets presenting closed porosity (relative density greater than 92%), obtained without the help of a milling step. Conductivity measurements showed that, depending on the synthesis parameters, the grain conductivity can be slightly increased.

The study of the reducibility, under diluted H_2 , of powders resulting from the synthesis by the polyol process, shows that the oxygen losses are faster and larger than with powders synthesized by solid state reaction. Reoxidation of amorphous powders is also faster and occurs at much lower temperature in the case of powders obtained by the polyol pathway.

Key words: $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, polyol, sol gel, XRD, SEM, TEM, complex impedance spectroscopy, reducibility